



REC'D 10 NOV 2003  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 18 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)

## BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540W/260899

REMISE DES PIÈCES DATE LIEU		Réervé à l'INPI 26 AOUT 2002 75 INPI PARIS 0210566	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI	
Vos références pour ce dossier (facultatif) B 14007.3 GB (BD 1407 /TRONIC'S)		26 AOUT 2002	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>4 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N°	Date / / /
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		N°	Date / / /
<b>5 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)		SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN TEL SUPPORT	
<b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date / / / N° Pays ou organisation Date / / / N° Pays ou organisation Date / / / N°	
		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
<b>7 DEMANDEUR</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>	
Nom ou dénomination sociale		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Prénoms			
Forme juridique		Etablissement public de caractère Scientifique, Technique et Industriel	
N° SIREN		. . . . .	
Code APE-NAF		. . .	
Adresse	Rue	31-33 rue de la Fédération	
	Code postal et ville	75752	PARIS 15ème
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2**

REMISE DES RÉPÉS	Réervé à l'INPI
DATE	26 AOUT 2002
LEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	0210566
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	

DB 540 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier : (facultatif)</b>		B 14007.3 GB (BD 1407 /TRONIC'S)	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		POULIN	
Prénom		Gérard	
Cabinet ou Société		BREVATOME 422.5/S002	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		7068 du 12.06.98	
Adresse	Rue	3 rue du Docteur Lancereaux	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone (facultatif)		01.53.83.94.00	
N° de télécopie (facultatif)		01.45.63.83.33	
Adresse électronique (facultatif)		brevets.patents@brevalex.com	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques	
<input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non			
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		1	
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>		 Gérard POULIN 422-5 S/002	
		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
		C. TRAN	

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

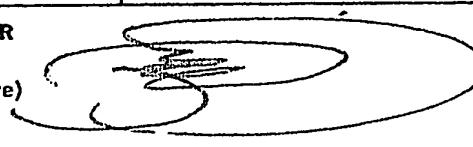
Page suite N° 1... / 1..

Réervé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE 26 AOUT 2002  
LIEU 75 INPI PARIS  
N° D'ENREGISTREMENT 0210566  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 829 W /260899

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		B 14007.3 GB (BD 1407)	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date ____/____/____ : N°	
		Pays ou organisation Date ____/____/____ : N°	
		Pays ou organisation Date ____/____/____ : N°	
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale		TRONIC'S MICROSYSTEMS	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Adresse	Rue	15 rue des Martyrs	
	Code postal et ville	38054	GRENOBLE
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<b>5 DEMANDEUR</b>			
Nom ou dénomination sociale			
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Pays			
Nationalité			
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			
Gérard POULIN		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN	

SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE  
DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN TEL SUPPORT

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention concerne un support comportant des plages conductrices et un procédé de garniture par voie électrochimique de ces plages. On entend par garniture tout dépôt ou fixation d'un 10 matériau à la surface d'une plage d'un support prévu à cet effet.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Un arrière-plan technologique dans le domaine des supports d'analyse touchant divers aspects de 15 l'invention est illustré par les documents (1) à (7) dont les références sont précisées à la fin de la présente description.

Un exemple de support tel qu'envisagé dans l'invention, est donné par le substrat utilisé pour la 20 fabrication collective des supports d'analyse biologique ou chimique, encore appelés « biopuces » dans le domaine de la biologie. Ce substrat comporte une ou plusieurs biopuces identiques qui présentent chacune une pluralité de plages conductrices utilisées 25 comme des plages de test. Après découpe du substrat, ces plages, préalablement fonctionnalisées avec des réactifs ou des « molécules-sondes », sont utilisées pour détecter la présence dans un milieu donné de molécules cibles ou de molécules auxquelles sont 30 sensibles les réactifs. Pour effectuer une analyse

simultanée de différents constituants du milieu, différentes plages doivent être préalablement garnies de réactifs différents ou de molécules-sondes différentes. La garniture a généralement lieu en 5 immergeant le support dans un milieu contenant le matériau de garniture ou un précurseur de celui-ci.

De manière générale, le support considéré est constitué d'une pluralité de plages conductrices. Les 10 plages identiques nécessitant la même garniture constituent une famille de plages.

De façon à obtenir la garniture sélective de certaines plages ou d'une famille de plages, tout en laissant d'autres plages ou les autres familles de plages vierges pour le dépôt ultérieur d'un autre 15 matériau de garniture, différentes techniques sont connues. Une première technique consiste à former sur le support un masque présentant des ouvertures correspondant respectivement aux plages devant être garnies.

20 Cette technique est longue et coûteuse car elle impose la mise en place et le retrait d'un masque pour chaque type de matériau de garniture à déposer.

Une autre technique consiste à déposer le 25 matériau de garniture par voie électrochimique. Dans ce cas, la sélection des plages devant être garnies a lieu en appliquant sélectivement aux plages des tensions de polarisation qui provoquent, ou qui au contraire interdisent, le dépôt du matériau de garniture considéré. Cette technique de dépôt est plus aisée à 30 mettre en œuvre, notamment lorsque le nombre de plages

conductrices à garnir de matériaux différents est élevé.

Il se pose toutefois un problème de l'adressage des plages conductrices. L'adressage peut avoir lieu 5 par l'intermédiaire de plots d'adressage, également conducteurs, qui sont respectivement reliés aux plages conductrices à garnir. Les plots d'adressage sont généralement ménagés en bordure du support de façon à faciliter leur mise en contact avec un dispositif 10 d'adressage externe prévu pour fournir les tensions de polarisation.

L'augmentation de la densité des plages (nombre de plages par unité de surface) à garnir provoque la multiplication des plots d'adressage et entraîne des 15 difficultés de câblage.

Une première solution connue consiste à utiliser un plot unique d'adressage pour chaque famille de plages à garnir reliés par l'intermédiaire d'une connectique interne à l'ensemble des plages de la 20 famille. Cette solution pose un premier problème lorsque les plages d'une même famille sont uniformément répartis sur la surface du support (ce qui est le cas dès que le support regroupe un ensemble de composants identiques). Dans ce cas, il n'est pas possible pour 25 des raisons topologiques de réaliser les différentes connectiques internes sur une seule surface. Il est nécessaire de disposer d'une technologie permettant le croisement des différentes connectiques internes. De plus, là encore l'augmentation de la densité des plages 30 est limité par la multiplication des connectiques internes.

Ces inconvénients peuvent être partiellement résolus en équipant le support de commutateurs capables de relier sélectivement différentes plages conductrices ou différentes familles de plages à garnir à un même 5 plot d'adressage. Le nombre de plots d'adressage peut ainsi être réduit. Les commutateurs se présentent, par exemple, sous la forme d'un système d'adressage à multiplexeur.

Le fait d'équiper les supports d'adressage de 10 commutateurs nécessite une nouvelle commande d'adressage pour régir l'état de commutation de ces derniers. De plus, le recours à des moyens de commutateurs ou de multiplexeur augmente grandement le coût des supports, en particulier parce qu'il diminue 15 la surface disponible pour les plages conductrices.

#### **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

L'invention a pour but de proposer un support garni ou un support nu et un procédé de garniture du support nu ou déjà partiellement garni ne présentant 20 pas les inconvénients et limitations indiquées ci-dessus.

Un but de l'invention est en effet de proposer un procédé pour garnir sélectivement différentes plages d'un support qui ne fasse appel ni à un masque ni à des 25 commutateurs.

Lorsque la garniture par voie électrochimique cesse en même temps qu'un courant électrochimique, on qualifie la garniture de garniture électro-suivie. La croissance de la garniture nécessite le passage d'un 30 courant.

Sont considérées comme des réactions électro-suivies l'électro-déposition, de métaux ou de polymères (poly-électrolytes), l'électro polymérisation de précurseurs de polymères conducteurs (pyrrole, aniline, thiophène, EDOT...), ou encore de phénols, d'éthylène diamine et plus généralement de diamines...etc.

La garniture peut aussi avoir lieu par voie électrochimique lorsqu'elle est simplement amorcée ou initiée par l'application d'un potentiel adapté à la plage considérée.

Dans un milieu de garniture à réaction électro-initiée, la garniture n'est amorcée que lorsque la tension appliquée aux plages conductrices du support dépasse un seuil. Ce seuil est lié au milieu, c'est-à-dire au matériau de garniture que l'on veut former ou déposer, de la nature d'un solvant utilisé pour réaliser la solution électrochimique ou contenant le milieu de garniture et introduit dans la solution électrochimique, et à la nature chimique des plages conductrices du support. Le processus de dépôt est cependant essentiellement chimique. Ainsi la formation de la garniture se poursuit même après avoir éliminé la tension de polarisation, c'est-à-dire lorsque le circuit électrique extérieur au bain électrochimique a été ouvert.

Dans le cas d'une garniture par voie électro-initiée, la croissance du revêtement de garniture sur la plage de garniture démarre pour un potentiel appelé potentiel ou tension seuil de garniture. La garniture se fait de manière optimum pour une tension appelée tension de saturation. La différence entre cette

tension de saturation et la tension seuil de garniture est appelée largeur de potentiel de garniture.

Pour atteindre ces buts, il est prévu selon l'invention, un support de garniture comprenant une 5 pluralité de plages conductrices formées sur un substrat associées à un plot d'adressage commun sur lequel est appliquée une tension par une source externe et des moyens de sélection d'au moins un premier groupe de plages à garnir par voie électrochimique parmi la 10 pluralité de plages. Les moyens de sélection comportent des moyens de décalage de la tension de polarisation qu'il convient d'appliquer à un plot d'adressage commun pour obtenir un dépôt au niveau d'un premier groupe de 15 plages électriquement couplées au plot d'adressage commun sans en obtenir sur un second groupe de plage plages électriquement couplé au même plot d'adressage commun.

Il est précisé qu'un groupe de plages peut ne comprendre qu'une plage.

20 Pour obtenir ce résultat on peut selon une première variante de l'invention réaliser les plages conductrices du premier groupe avec un premier matériau conducteur et les autres plages avec un second matériau conducteur. Ce moyen de décalage est applicable lorsque 25 le matériau de garniture nécessite pour le dépôt des tensions de polarisation qui sont différentes lorsque la plage conductrice est réalisée dans des matériaux différents.

30 Selon une seconde variante de l'invention on prévoit des moyens de décalage de tension connectés entre le plot d'adressage commun et au moins une plage

à adresser. Ces moyens de décalage sont utilisés pour modifier par rapport à la source le potentiel appliqué au niveau de la plage.

A toutes ces fins l'invention est relative à un support de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices formées sur un substrat, associées à un plot d'adressage commun et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique, parmi la pluralité de plages, caractérisé en ce que les moyens de sélection comportent des moyens résidents de décalage d'une tension de polarisation qu'il convient d'appliquer au plot d'adressage commun pour obtenir un dépôt au niveau d'un premier groupe de plages électriquement couplées au plot d'adressage commun sans en obtenir sur un second groupe de plages électriquement couplé au même plot d'adressage commun.

Comme expliqué ci dessus les moyens de décalage de la tension à appliquer au plot d'adressage commun sont dans une forme de réalisation, constitués par le fait que les plages conductrices sont constituées par un premier matériau conducteur, les plages du second groupe étant constituées par un second matériau conducteur différent du premier matériau.

Les premier et second matériaux conducteurs sont par exemple constitués par des matériaux semi conducteur de même nature ayant des dopages différents ou par des conducteurs différents.

Selon l'une des variantes de réalisation comme expliqué plus haut, les moyens à décalage de tension comportent des moyens à seuil comportant au moins une

diode connectée entre le plot d'adressage commun et le chacune des plages du second groupe.

La diode est polarisée par exemple, dans le sens passant du plot d'adressage commun vers au moins 5 une plage conductrice.

Selon un mode de réalisation dans lequel les plages d'un second groupe de plages conductrices sont garnies par une garniture électro-initiée, les moyens de décalage comportent au moins une résistance 10 électrique de valeur ( $R$ ) suffisante pour interdire la garniture des plages du second groupe sous l'application au plot d'adressage commun d'une tension autorisant la garniture des plages du premier groupe.

Les moyens résidents de décalage d'une tension 15 de polarisation peuvent comprendre au moins une résistance et au moins une diode en série.

La plage garnie peut comprendre un élément choisi de garniture afin de former une plage de test chimique, ou une plage de test biologique, ou une plage 20 d'accrochage d'un matériau fusible, ou une plage de contact électrique, ou une plage de contact mécanique, ou une membrane, ou une masse sismique d'un accéléromètre ou encore une armature de condensateur.

Lorsque le substrat est semi-conducteur d'un 25 premier type de conductivité, il peut comprendre, une pluralité de régions dopées d'un second type de conductivité, chaque région dopée du second type de conductivité étant reliée à au moins une plage conductrice constituant une surface du substrat, les 30 régions dopées du deuxième type de conductivité formant

avec le substrat des moyens de décalage de tension à diodes.

L'invention est également relative à un procédé de réalisation d'un support comportant des plages 5 conductrices garnies, dans lequel on met en contact les plages du support avec au moins un milieu contenant un matériau de garniture, ou un précurseur d'un matériau de garniture, et on applique au moins une tension de polarisation entre un plot d'adressage commun et une 10 électrode de référence, procédé caractérisé en ce que

on réalise des plages conductrices du support avec un premier matériau conducteur et d'autres avec un second matériau conducteur, ou

on réalise sur le support des moyens de 15 décalage de tension disposés entre le plot commun d'adressage et des premières plages, en sorte que une tension appliquée au plot d'adressage commun corresponde à une première valeur de tension sur les premières plages et à une seconde valeur de tension sur 20 les secondes plages

on applique au plot d'adressage commun une tension suffisante pour initier la garniture des premières plages, et insuffisante pour permettre la garniture des secondes plages conductrices.

25 De préférence le matériau de garniture, ou le précurseur du matériau de garniture conduit pour l'une au moins des plages à une garniture électro-initiée.

De préférence on utilise un support dans lequel 30 les moyens à décalage de tension sont des moyens à seuil, et on effectue une garniture par voie électro-suivie ou électro-initiée.

Dans un mode de réalisation du procédé on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension comportent au moins une résistance et on effectue une garniture par voie électro-initiée.

5 De préférence lorsque le matériau de garniture est électro-initié et en particulier électro-greffé, on applique la tension de polarisation en effectuant au moins un balayage entre un seuil inférieur et une valeur de tension de polarisation excédant un seuil de  
10 garniture.

Lorsque la réaction est électro-initiée, des balayages successifs de la tension de source pour obtenir au niveau de la plage, une tension variable entre un seuil inférieur et un seuil supérieur qui  
15 seront définit plus loin, permettent de rendre plus dense la couche de garniture. A chaque balayage une réaction peut être initiée sur des emplacements des plages conductrices restées vierges de garniture lors des balayages précédents. Les emplacements d'une plage  
20 où ont lieu des greffages électro-initiés sont encore désignés par "sites". Un nombre suffisant de balayages permet d'atteindre une saturation des sites permettant d'obtenir une garniture homogène même s'il existe une dispersion dans les moyens de décalage utilisés pour  
25 les plages devant recevoir la même garniture. On veut dire par là que tous les sites possibles de garniture ont été initiés. La dispersion de tensions induites, au niveau des plages devant être garnies, doit être telle que les écarts de tension au niveau de chaque plage  
30 provoqués lors de l'opération de garniture restent

faibles devant la largeur de potentiel de garniture en cours.

Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on forme une garniture de passivation dans au moins une première étape de procédé, par mise en contact des plages conductrices avec un premier milieu et lors d'une étape subséquente de garniture, on met en contact les plages conductrices avec un second milieu, pour garnir des plages laissées vierges lors de la première étape de garniture, ou d'une étape de garniture précédente.

Le fait de former une garniture de passivation rend les plages déjà garnies électriquement isolantes et donc insensibles aux traitements ultérieurs de garniture. Il est ainsi possible d'appliquer des tensions de polarisation même supérieures pour initier la croissance d'une garniture pour des plages avec un seuil de garniture plus élevé. Dans un milieu de garniture différent, une nouvelle garniture peut aussi être provoquée avec une tension éventuellement inférieure à celle requise pour les garnitures précédentes.

On rappelle que la garniture d'une plage conductrice est possible dès que la tension de polarisation appliquée au plot d'adressage commun est supérieure à un seuil de tension déterminé par les moyens de décalage de tension. Ce seuil est éventuellement augmenté d'un seuil supplémentaire propre aux matériaux de garniture à croissance électro-initiée.

Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on met en contact les plages conductrices avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-initiée, comprenant au moins un composé choisi parmi les monomères vinyliques, les monomères cycliques clivables par attaque nucléophile ou électrophile, des sels de diazonium, des sels d'iodonium, des sels de sulfonium et des sels de phosphonium, et un mélange des composés précédents.

Dans un mode de réalisation du procédé de garniture selon l'invention, on met en contact les plages du support avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-suivie, comprenant au moins un composé choisi parmi un sel métallique ou un polyélectrolyte, ou un précurseur de polymères conducteurs (pyrrole, aniline, thiophène, EDOT, acétylène, et dérivés) ou une molécule pouvant être électro-polymérisée (phénols, naphtols, ..., éthylène diamine, et plus généralement les diamines et en particulier les alkyl diamines,...etc).

Il a été dit plus haut que les moyens de décalage de la tension de polarisation sont résidents sur le support. On veut dire par là, que ces moyens sont présents sur par exemple une puce finie ou biopuce ou une structure électromécanique micro-usinées sur silicium incorporant le support, même si ces moyens n'ont servi qu'à la fabrication de la puce, ou biopuce ou structure électromécanique micro-usinées sur silicium, et ne servent pas à son utilisation ou son fonctionnement.

Lorsque le procédé électrochimique utilisé est électro-suivi, le seuil de conduction des diodes reliant certaines plages au plot d'adressage commun peut permettre d'empêcher le passage du courant électrochimique nécessaire pour obtenir la garniture sur ces plots.

Lorsque le procédé électrochimique utilisé est électro-initié, le seuil de conduction des diodes reliant certaines plages au plot d'adressage commun permet de diminuer la valeur du potentiel obtenue au niveau de ces plages empêchant la formation de la garniture.

Dans les deux cas, la garniture est bloquée sur les plages reliées à travers une diode si les deux conditions suivantes sont remplies : le potentiel de polarisation appliqué au niveau de la source reste inférieur à la somme du potentiel de seuil de démarrage de la garniture et du potentiel de seuil de conduction des diodes ; le courant de fuite des diodes est nettement inférieur au courant électrochimique typique utilisé pour la garniture. De plus, pour atteindre des conditions optimum de garniture sur les plages reliés directement au plot d'adressage commun, les diodes sont choisies pour que leur seuil de conduction soit au moins de l'ordre de grandeur de la largeur de potentiel de garniture de la réaction considérée.

Il est ainsi possible au moyen de une ou plusieurs diodes placées en série, de créer un seuil de tension entre des plages connectées par exemple directement à un point d'adressage commun et des plages

connectées à ce même point d'adressage commun au travers de diodes.

Pour une plage et un type de garniture données, le courant électrochimique maximum pouvant être obtenu sans déclencher la réaction électro-initiée étant connu, une résistance est considérée comme moyen de décalage de tension si elle provoque pour ce courant une chute de potentiel significative, idéalement supérieure, à la largeur de potentiel de garniture. Ceci permet de distinguer les résistances électriques utilisées comme moyen de décalage de la tension et les résistances d'accès qui correspondent à la résistance de câblage des moyens d'adressage électrique. Ces dernières résistances doivent présenter des valeurs très nettement inférieures à la valeur minimum d'une résistance de décalage.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront de la description qui va suivre, en référence aux figures des dessins annexés. Cette description est donnée à titre purement illustratif et non limitatif.

#### BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1A est une représentation schématique simplifiée d'un support de garniture plongé dans un bain à trois électrodes.

La figure 1B est une représentation schématique simplifiée d'un support de garniture conforme à l'invention et d'un circuit électrochimique de garniture réalisé avec un tel support.

La figure 1C est une coupe transversale schématique d'un exemple de réalisation de l'invention.

La figure 1D est une coupe transversale schématique d'un exemple de réalisation de l'invention.

La figure 2 est un diagramme indiquant, en fonction d'une tension de polarisation appliquée à une plage conductrice d'un support de garniture, le courant 5 électrochimique traversant un circuit électrolytique de garniture.

La figure 3 est une modélisation du circuit électrique décrivant le circuit électrochimique 10 complet.

Les figures 4 et 5 sont des diagrammes indiquant des modifications du diagramme de la figure 2, provoquées en appliquant la tension de polarisation à un plot d'adressage commun d'un support conforme à 15 l'invention.

Les figures 6 à 9 sont des diagrammes indiquant l'évolution d'un courant électrochimique dans un milieu de garniture électro-initié lors d'étapes successives d'un procédé de garniture d'un premier type 20 de support conforme à l'invention.

Les figures 10 à 13 sont des diagrammes indiquant l'évolution d'un courant électrochimique dans un milieu de garniture électro-initié lors d'étapes successives d'un procédé de garniture d'un deuxième 25 type de support conforme à l'invention.

La figure 14A est une représentation schématique d'une coupe transversale d'une réalisation particulière d'un support de garniture conforme à l'invention

30 La figure 14B représente une vue de dessus de ce même support.

La figure 14c est une coupe transversale schématique d'un assemblage de deux supports de garniture conforme à l'invention.

5 EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION  
PARTICULIERS

Dans la description qui suit, des parties identiques, similaires ou équivalentes des différentes figures sont repérées par les mêmes signes de référence pour faciliter le report entre les figures. Par ailleurs, et dans un souci de clarté des figures, tous les éléments ne sont pas représentés selon une échelle uniforme.

En référence à la figure 1A un exemple de montage en lui-même connu utilisé pour réaliser un support 10 est de préférence un montage à trois électrodes. Le montage comprend une cuve 36, contenant un bain 34. Sont plongés dans le bain 34, le support 10 relié à une électrode de travail 37, une électrode de référence 32, et une contre électrode 31. Un potentiomètre 35 est relié à l'électrode de travail 37 connectée au support 10, à l'électrode de référence 32 et à la contre-électrode 31. Dans le montage à 3 électrodes utilisé, les potentiels sont mesurés par rapport à l'électrode de référence 32.

Le montage peut aussi n'être qu'à deux électrodes (électrode de travail et contre-électrode) et dans ce cas les potentiels V sont référencés par rapport à la contre électrode 31.

30 Un circuit électrochimique 33 est constitué par le potentiomètre 35, les électrodes 31, 37 et 32 ou dans

certain cas les électrodes 31 et 37 seulement, le bain 34, le support 10 et les connexions entre ces éléments comme représenté sur la figure 1A.

On applique un potentiel au support 10 soit par 5 un montage à 3 électrodes, soit par un montage à 2 électrodes de façon à ce que ce potentiel soit égal à une valeur V donnée par rapport à une référence. La référence 35 indique un potentiostat pour la réalisation d'un montage de préférence à 3 électrodes.

10 La figure 1B montre un support de garniture 10 particulier, conforme à l'invention plongé dans une cuve 36 contenant le bain 34.

Le support de garniture 10 comprend une pluralité de plages conductrices 12 ménagées sur un 15 substrat 14. Les plages 12 sont susceptibles de recevoir une garniture par voie électrochimique. Dans l'exemple illustré, les plages conductrices 12 sont identiques les unes aux autres et disposées selon un motif de distribution ordonné. La distribution et la 20 forme des plages conductrices 12 peuvent cependant être très variables. L'ensemble des plages 12 est électriquement relié par une électrode commune 11 à un plot d'adressage commun indiqué symboliquement avec la référence 18 sur la figure 1b. Chacune des plages 12

25 est électriquement en série avec un ou plusieurs composants 20 destinés à décaler la tension de polarisation obtenue sur la plage 12 considérée lorsque le support 10 est connecté dans un circuit électrochimique 33. Les composants 20, dans leur 30 ensemble, font partie de moyens destinés à sélectionner une ou plusieurs plages 12 à garnir. Les composants

comportent une ou plusieurs diodes 13, et/ou une ou plusieurs résistances électriques 15. Plusieurs diodes 13 peuvent être connectées en série entre elles. De même une ou plusieurs diodes 13 peuvent être connectées 5 en série avec une ou plusieurs résistances électriques 15.

La composition du bain électrochimique peut être largement variable en fonction du type de garniture que l'on souhaite former sur les plages 10 conductrices. Comme indiqué dans la première partie de la description, on distinguera les milieux adaptés à une garniture électro-initiée et les milieux adaptés à une garniture électro-suivie.

Dans un milieu de garniture à réaction électro-15 suivie, la garniture est amorcée dès que le courant qui circule dans le circuit électrochimique est non nul aussi faible soit-il. En revanche la croissance de la garniture est automatiquement interrompue lorsque le circuit électrique est ouvert.

20 Dans un milieu de garniture à réaction électro-initiée, la garniture n'est pas amorcée lorsque le courant commence à circuler. La garniture n'est amorcée que lorsque la tension appliquée aux plages conductrices du support dépasse un seuil. Contrairement 25 aux réactions électro-suivies, il existe une gamme de potentiels inférieurs au potentiel seuil où le courant circule mais l'on n'a pas de croissance de garniture. Ce seuil est lié au milieu, c'est-à-dire au matériau de garniture que l'on veut former ou déposer, de la nature 30 d'un solvant utilisé pour réaliser la solution électrochimique ou contenant le milieu de garniture et

introduit dans la solution électrochimique, et à la nature chimique des plages conductrices du support. Le processus de dépôt est cependant essentiellement chimique. Ainsi la formation de la garniture peut se poursuivre même après avoir éliminé la tension de polarisation, c'est-à-dire lorsque le circuit électrique extérieur au bain électrochimique a été ouvert.

Les figures 1C et 1D, illustrent un exemple de réalisation de l'invention.

Dans ces exemples de réalisation, le support 10 comporte un substrat semi-conducteur 14 sur lequel des plages 12 conductrices sont ménagées sur une première face 101 du support 10. Une face 102 opposée à la première face 101 du substrat semi-conducteur 14, comporte un plot d'adressage commun 18.

Selon une première forme de réalisation illustrée figure 1C, le plot 18 se présente sous la forme d'une couche conductrice 120. Elle permet de connecter électriquement l'ensemble des plages conductrices 12 par l'intermédiaire d'une même résistance d'accès due à la résistivité du substrat 14, les plages 12 étant toutes équidistantes du plan conducteur 120. L'application d'une tension au plot d'adressage commun 120 permet d'appliquer une tension identique sur toutes les plages conductrices 12, simplement plus faible en raison de la chute ohmique liée au substrat (chute pouvant être compensée par la source appliquant la tension au plot d'adressage commun). Une garniture identique pourra ainsi être obtenue sur l'ensemble des plages conductrices 12.

Selon une seconde forme de réalisation illustrée figure 1D, le substrat 14 est résistif et le plot d'adressage 18 se présente sous la forme d'un plot conducteur 121 en une position non équidistante des 5 plages conductrices 12. Le substrat présente une résistivité de valeur suffisante pour interdire la garniture d'au moins une plage conductrice 12 du support sous l'application au plot d'adressage commun 121 d'une tension autorisant la garniture d'au moins 10 une autre plage 12 du support 10.

La figure 2 est un diagramme, plus précisément un voltammogramme, indiquant en ordonnée l'évolution d'un courant électrochimique dans le circuit 33 indiqué sur les figures 1a et 1b. Le courant est donné en 15 fonction d'un potentiel mesuré entre une plage conductrice 12 et l'électrode de référence 32. Ce potentiel est reporté en abscisse. Ce diagramme ne tient donc pas compte de l'existence des moyens de sélection 20 et donc de la différence éventuelle entre 20 le potentiel appliqué par le potentiostat 35 et le potentiel obtenu sur la plage 12. Les courant  $I$  et tension  $U$  sont indiqués en échelle arbitraire.

Le diagramme de la figure 2, donné à titre d'illustration, correspond à un procédé de garniture particulier obtenu par réaction électro-initiée : il s'agit de l'électro-greffage, tel qu'il peut être obtenu par électro-réduction ou électro-oxydation de monomères vinyliques ou de monomères cycliques clivables par attaque nucléophile ou électrophile, ou 25 encore par l'électro-réduction ou l'électro-oxydation de précurseurs électro-clivables (en particulier 30

lorsque leurs produits de réduction ou d'oxydation sont des radicaux), et notamment l'électro-réduction de sels de diazonium, de sulfonium, de phosphonium ou d'iodonium. L'électro-greffage de monomères permet de 5 fixer de façon covalente des polymères sur les plages conductrices ou semi-conductrices. Ces polymères "poussent" sur la surface à partir du premier monomère électro-réduit sur la surface, par croissance chimique. Seule la première étape d'accrochage du premier 10 monomère sur la surface est électrochimique, la croissance étant purement chimique. On a donc bien une réaction électro-initiée. L'électro-greffage de sels de diazonium et analogues conduit - en général - à des couches qui ne croissent pas. C'est donc un cas 15 particulier d'une réaction électro-initiée, réduite à sa plus simple expression.

Dans la suite, les tensions sont indiquées en valeur absolue, et sont implicitement celles de l'électrode de travail, mesurées par rapport à une 20 électrode de référence. Comme indiqué plus haut, elles ne correspondent à la tension effectivement appliquée expérimentalement que dans le cas d'un montage à 3 électrodes (la chute ohmique dans le circuit électrochimique étant supposée compensée par le 25 potentiostat). Dans le cas d'un montage à 2 électrodes, il aura fallu imposer une tension  $V'$  différente de  $V$ , non mentionnée sur le graphique. Leur polarité, constante pour une garniture donnée, est appelée polarité de la garniture.

30 Lorsque la tension de polarisation est comprise entre une valeur nulle et une valeur de démarrage  $V_s$ ,

un courant électrique très faible, voire indétectable, traverse le circuit. En tout état de cause, ce courant est insuffisant pour produire un dépôt détectable a posteriori par des moyens d'analyse des surfaces. On 5 considérera, de ce fait et étant donné les objectifs recherchés, que la copolymérisation considérée ici est une réaction électro-initiée qui n'a lieu qu'à partir d'une tension de polarisation minimale.

A partir de la tension de démarrage, et jusqu'à 10 une tension de seuil de garniture  $V_g$  un courant faible circule dans le circuit électrochimique. Ce courant ne traduit cependant pas nécessairement un phénomène de garniture. Il correspond à des réactions parasites concurrentes qui promeuvent essentiellement une chimie 15 couplée se déroulant en solution, et ne délivrant donc pas de dépôt organique significatif.

En effet, le courant électrochimique traversant le circuit n'est pas exactement corrélé à la croissance d'un matériau de garniture sur les plages conductrices. 20 Le courant électrochimique traduit au moins deux phénomènes distincts et concurrents. Un premier phénomène est le phénomène recherché et correspondant à la formation de la garniture sur les plages conductrices. Un autre phénomène correspond à la 25 formation parasite de polymères dans le bain électrochimique, indépendamment du support de garniture. Les polymères ainsi formés se fixent éventuellement sur les plages conductrices par sorption physique mais leur fixation n'est pas stable, ils sont 30 éliminés par rinçage.

La garniture proprement dite s'établit à partir de la tension de seuil  $V_g$ . On désigne par  $V_{sat}$  un potentiel appelé "potentiel de saturation", qui est en général supérieur au potentiel de pic  $V_p$ . Ce potentiel 5 est un potentiel à partir duquel l'épaisseur de matériau greffé ne change pas avec le temps d'application de la tension à la plage conductrice. Ladite épaisseur est la limite asymptotique de l'épaisseur maximale que l'on peut obtenir dans un bain 10 électrolytique donné. Ce potentiel correspond aussi à une valeur minimale permettant, à partir de balayages voltammétriques de potentiel effectués entre une valeur inférieure ou égale à  $V_g$  et une valeur d'arrêt supérieure ou égale à cette valeur minimale  $V_{sat}$ , 15 d'obtenir des courbes -une courbe par valeur d'arrêt- donnant l'épaisseur du film en fonction du nombre de cycles, par exemple en conditions voltammétriques ou en multicréneaux, les différentes courbes obtenues présentant toutes cette même asymptote, indépendante de 20 la valeur exacte du potentiel d'arrêt utilisé. C'est aussi le potentiel minimal avec lequel, moyennant un nombre de cycles voltammétriques suffisant entre une valeur inférieure ou égale à  $V_g$  et supérieure ou égale à  $V_{sat}$ , on parvient à saturer les sites métalliques des 25 plages conductrices en chaînes polymères électro-greffées. Dans l'intervalle de tension compris entre  $V_g$  et  $V_{sat}$ , le phénomène de garniture est prédominant. Cet intervalle est appelé la largeur de potentiel de garniture.

30 En augmentant encore la tension de polarisation, au-delà de  $V_{sat}$ , le phénomène de

garniture des plages conductrices devient minoritaire par rapport à d'autres phénomènes concurrents tels que la formation de matériaux en solution dans le bain électrochimique, mais le dépôt de polymères électro-greffés à la surface se stabilise.

Ainsi, la polarisation des plages à garnir est idéalement maintenue au moins égal au potentiel de saturation  $V_{sat}$ .

Les réactions électro-suivies, quant à elles, ont en commun de provoquer la formation d'un dépôt (non greffé dans le cas des dépôts organiques), dont la quantité de matière - donc en général l'épaisseur - est proportionnelle à la charge (intégrale temporelle du courant électrique) passée dans le circuit pendant le protocole. Le garniture démarre en même temps que le courant et s'arrête avec le courant.

La figure 3 modélise le circuit d'adressage vu par une plage conductrice. Pendant la phase de garniture, le potentiel  $V$  existant entre une plage conductrice 12 à garnir et l'électrode de référence 32 dépend du courant circulant dans les différentes impédances constituant le circuit d'adressage.

Pour comprendre l'importance des différents paramètres et leurs conséquences possibles sur la garniture, il est nécessaire d'analyser les effets des différentes impédances présentes dans ce circuit.

Le modèle utilisé comporte en premier lieu une résistance  $R$  322 prenant en compte la chute de potentiel due à l'électrode commune 11. Par rapport à la figure 1b, il s'agit, pour une plage donnée, de la résistance due à la longueur de la ligne 11 joignant

cette plage 12 au point de raccordement commun 18. Cette résistance est variable suivant les différentes longueurs de ligne. Le courant  $I_c$  traversant la résistance 322 placée entre la source 35 et une plage 5 conductrice 12 est la somme des courants électrochimiques. Il induit une chute de potentiel :

$$\delta V = R \cdot I_c$$

Ce courant présente un maximum  $I_m$  au niveau du potentiel de pic  $V_p$  pour le domaine utilisé. Si l'on suppose que l'opérateur impose un potentiel  $V = V_{sat} + \delta V_{sat}$ , alors tant que la ddp  $\delta V_{sat}$  est grande devant la chute de potentiel maximum due à la résistance  $R$ , soit  $\delta V_{max} = R \cdot I_m$ , le voltammogramme, donc la zone de potentiel de greffage, est peu modifié par la présence 15 de la résistance. En d'autres termes, tant que  $\delta V_{max} \leq \delta V_{sat}$ , le potentiel est partout supérieur à  $V_{sat}$ , et le film déposé par réaction électro-initiée est partout de la même épaisseur, quelle que soit la cartographie de chute ohmique locale sur l'électrode de travail. Cette 20 condition est remplie quand la valeur de la résistance en série  $R$  est faible devant l'impédance différentielle  $R_g$  de traitement du plot défini par

$$R_g = (V_p - V_g) / I_m$$

De manière générale, la résistance  $R$  est une résistance équivalente déterminée à partir de la chute de potentiel le long de l'électrode commune 11 entre la plage conductrice à garnir et la source 35, calculée pour la valeur maximum de courant la traversant divisée par le courant nécessaire pour traiter la plage. Pour 30 le calcul de cette résistance  $R$ , on doit en particulier tenir compte de l'effet des courants nécessaires pour

le traitement simultané des autres plages. Cette résistance  $R$  est appelée résistance d'accès ou résistance d'électrode de la plage.

D'autre part, le courant électrochimique maximum  $I_m$  correspond à une densité de courant par unité de surface à greffer. Il est donc proportionnel à la surface de la plage. Cette densité de courant permet de définir par analogie une résistance surfacique différentielle de traitement caractéristique du procédé électrochimique utilisé.

Un premier ordre de grandeur de la résistance à ne pas dépasser pour la résistance d'accès  $R$  peut être donné par l'approche suivante. La valeur typique mesurée pour le greffage, de la densité de courant est de l'ordre de  $1 \text{ mA/cm}^2$ . Pour des plages de  $10.0 \mu\text{m}$  de coté ceci correspond à un courant de  $100 \text{ nA}$ . La largeur typique de la zone de greffage  $\Delta V$  est de l'ordre de  $300 \text{ mV}$ . Ceci donne une impédance différentielle de greffage  $R_g$  de l'ordre de  $3 \text{ M}\Omega$ . Pour des plages conductrices qui seraient individuellement alimentées par une électrode de résistance  $R$ , tant que cette résistance  $R$  est faible devant cette valeur, la chute ohmique due à l'électrode commune 11 n'a pas d'effet sur la garniture. La généralisation s'effectue en remplaçant la résistance  $R$  par la résistance d'électrode de la plage citée plus haut.

La figure 4 est un autre voltammogramme établi en fonction d'une tension  $V_r$  mesurée non plus sur les plages conductrices 12 mais sur le plot 18 d'adressage commun. Il tient ainsi compte de l'influence des moyens de sélection 20.

Le voltammogramme de la figure 4 est établi dans les mêmes conditions que celui de la figure 2, dans le cas particulier où les moyens de sélection sont des moyens à seuil, et en l'occurrence une diode. Pour 5 faciliter la comparaison entre les courbes des figures 2 et 4, la courbe de la figure 2 est rappelée en trait discontinu sur le diagramme de la figure 4.

Pour modéliser l'effet de la diode 13 intercalée entre l'électrode commune 11 et la plage 10 conductrice 12, il est nécessaire de revenir sur le modèle électrique proposé figure 3 en examinant les effets transitoires correspondant à l'établissement du potentiel. Dans un modèle très simple, la modélisation 15 du voltammogramme de la figure 4 peut être obtenue à partir d'un circuit électrique comportant une diode fictive 316, de seuil  $V_s$  associée à une résistance en série  $R_g$  326, permettant de rendre compte de la pente du voltammogramme. La diode 13 utilisée comme moyen de décalage peut être modélisée par une diode parfaite 306 20 associée à une résistance 312  $R_d$  en parallèle permettant de rendre compte des courants de fuite. Le modèle suppose que le courant électrochimique avant le seuil  $V_s$  est inférieur au courant de fuite de la diode 306 intercalée.

25 A partir d'une situation initiale où tous les potentiels sont nuls, la croissance du potentiel  $V_r$  appliqué au niveau de la source 35 se traduit par l'apparition d'un faible courant de fuite à travers la résistance  $R_g$  permettant de charger électriquement la 30 plage conductrice 12 : le potentiel  $V$  au niveau de la plage conductrice 12 est égal au potentiel  $V_r$ . Tant que

ces potentiels restent inférieurs au seuil  $V_s$ , il n'y a pas de réaction électrochimique. Lorsque les potentiels  $V$  et  $V_r$  atteignent la valeur  $V_s$ , il y a apparition d'un premier courant électrochimique provenant essentiellement de la chimie en solution. Ce courant crée un décalage entre  $V_r$  et  $V$  provenant de la résistance  $R_d$ . Le potentiel  $V$  au niveau de la plage conductrice est donc inférieur au potentiel  $V_r$  appliqué par la source. Cette différence a pour valeur asymptotique  $V_d$  qui correspond au seuil de conduction de la diode. Pour des résistances de fuite élevées, l'asymptote est atteinte avant que le courant ne soit suffisant pour déclencher la garniture.

On observe donc bien que la nouvelle courbe est décalée, et plus précisément translatée d'une valeur  $\delta V$  égale à  $V_d$  vers des valeurs de tension plus élevées. Le décalage  $\delta V$  correspond au seuil de conduction d'une ou de plusieurs diodes en série qui forment les moyens de décalage.

Dans un bain électrochimique contenant une ou plusieurs espèces de matériaux de garniture, avec ou sans seuil de garniture, il est donc possible d'autoriser sélectivement la garniture de certaines plages dépourvues de moyens de décalage ou pourvues de moyens de décalage de faible amplitude, tout en interdisant la garniture d'autres plages associées à des moyens de décalage de plus forte amplitude. L'amplitude du décalage est liée au seuil de conduction des diodes. L'application d'une tension identique  $V_r$  par la source se traduira par des tensions  $V$  locales différentes déclenchant ou ne déclenchant pas la

garniture selon le choix de la valeur maximum de polarisation. Par exemple, si un premier groupe de plages n'est pas associé à des moyens de décalage et qu'un second groupe de plage est associé à des diodes de seuil  $V_d$  supérieur à  $\delta V$ , une tension appliquée de valeur maximum  $V_{sat}$  permettra la garniture du premier groupe de plages mais ne sera pas suffisant pour la garniture du second groupe de plages.

Les plages de garniture non encore garnies peuvent l'être ultérieurement dans un bain identique ou différent sous l'application au plot d'adressage commun d'une tension de polarisation dépassant le décalage de tension et permettant le cas échéant de vaincre le seuil de garniture des espèces de garniture présentes. Ils convient ici de ne pas confondre les seuils de garnitures  $V_g$  des espèces adaptées à une garniture par voie électro-initiée et les seuils de conduction  $\delta V$  ou  $V_d$  des diodes formant les moyens de décalage.

Si le bain électrochimique suivant est différent, les seuils de garniture  $V_g$  peuvent être plus faibles que ceux du premier bain. Une garniture des plages conductrices non encore garnies peut avoir lieu sous l'application d'une tension de polarisation éventuellement plus faible que celle précédemment appliquée. Les plages déjà garnies ne sont plus affectées par la nouvelle polarisation lorsque le revêtement de garniture sature la surface disponible, ou lorsque ce revêtement est électriquement isolant.

Si le support de garniture est maintenu dans le même bain contenant également des espèces de garniture avec un seuil supérieur, les plages non encore garnies,

ou au moins certaines d'entre elles peuvent être garnies en appliquant au plot d'adressage commun une tension suffisante. Cette tension est alors notamment suffisante pour vaincre le décalage de tension  $\delta V$  et 5 atteindre ou dépasser la tension de seuil de garniture  $V_g$  de l'espèce que l'on souhaite déposer.

L'association de différentes plages de garniture à différents moyens de sélection à seuil, avec des seuils différents, permet donc bien de 10 distinguer différentes familles de plages conductrices pouvant être garnies sélectivement.

La figure 5 indique un autre voltammogramme établi également en fonction d'une tension  $V_r$  mesurée entre l'électrode de référence 32 et le plot 18 d'adressage commun. Le voltammogramme de la figure 5 tient donc compte aussi de l'influence des moyens de 15 sélection 20.

Le voltammogramme de la figure 5 est comparable à celui de la figure 4. Il est établi pour une plage 20 conductrice dans les mêmes conditions que celui de la figure 2, à l'exception du fait que les moyens de sélection sont des moyens sans seuil. Il s'agit en l'occurrence d'une résistance 15. Pour faciliter la comparaison entre les courbes des figures 2 et 5, la 25 courbe de la figure 2 est rappelée en trait discontinu sur le diagramme de la figure 5.

L'effet de la résistance intercalée a déjà été étudié indirectement lors de la description de l'effet de l'électrode commune 11.

30 On observe que la nouvelle courbe est également décalée. Il ne s'agit cependant pas d'un décalage en

translation, comme pour la figure 4, mais d'un décalage proportionnel au courant électrolytique  $I$ . Il en résulte une déformation de la courbe en fonction de la tension de polarisation. De façon plus précise le 5 décalage  $\delta V$  entre la courbe représentée figure 2, et la courbe résultant de l'introduction d'un moyen de décalage sous forme d'une résistance 15, comme représenté en trait plein figure 5, est tel que  $\delta V = R \times I$  où  $R$  est la valeur de résistance des moyens de décalage. Pour un courant faible ou nul, le décalage 10 est inexistant. Les tensions de seuil  $V_s$  des deux courbes de la figure 5 sont ainsi confondues.

Le décalage  $\delta V$  introduit par les moyens à résistance permet une sélection au même titre que le 15 décalage introduit par la diode.

Toutefois, il convient de rappeler que pour des matériaux déposés par réaction électro-suivie, telle qu'une électrolyse par exemple, la garniture démarre dès qu'un courant non nul circule. Pour ces matériaux 20 particuliers les moyens de décalage de l'invention ne peuvent pas être des moyens purement résistifs. En effet, le décalage  $\delta V$  par une résistance suppose le passage d'un courant significatif, or le passage d'un courant, même faible, suffit à provoquer une garniture 25 électro-suivie parasite sur des plages conductrices non sélectionnées. En revanche, les moyens de décalage peuvent être à seuil c'est-à-dire comporter un composant tel qu'une diode. La sélection des plages à garnir se fait alors par le fait que la tension 30 appliquée au plot d'adressage commun dépasse ou non le seuil de conduction de la diode.

Il est à noter de toute façon qu'il est plus difficile d'envisager une résolution spatiale élevée avec des techniques d'électrochimie conduisant à des revêtements organiques dont l'épaisseur est une fonction fortement croissante avec le temps de traitement et la valeur locale du potentiel, ce qui est notamment le cas pour les réactions électro-suivies. La moindre inhomogénéité de potentiel, provoquée par les différentes chutes ohmiques par exemple, conduit à des épaisseurs très différentes conduisant à des effets de bord importants. Par effets de bord on veut dire que la garniture n'est pas limitée à la surface de plage conductrice à laquelle elle est appliquée, mais déborde de cette plage dans des proportions qui sont mal contrôlées.

Le greffage électrochimique à partir de réactions électro-initiées utilisant des monomères tels que listés plus haut permet par contre de réaliser un greffage localisé car il est par nature moins sensible aux inhomogénéités de potentiel. Ce greffage localisé permet de traiter des supports avec une grande densité de plages, sans utilisation de masques.

Dans le cas de l'électrogreffage l'épaisseur du revêtement réalisé à partir d'une réaction électro-initiée dépend de la longueur de la chaîne formant la molécule du polymère greffé et de la densité de greffage. Le procédé conduit à une saturation locale rapide de l'épaisseur du revêtement permettant de limiter les effets de bord.

Seule la densité est une fonction dépendant de la cinétique électrochimique de la réaction de

greffage. Un premier niveau d'homogénéité du revêtement est obtenu dès que le potentiel à la surface de chaque plage se trouve dans une fenêtre de potentiel garantissant une cinétique de greffage minimum. Cette 5 condition moins contraignante facilite la mise en œuvre pratique d'un adressage utilisant des moyens à impédance qui par nature peuvent augmenter les inhomogénéités du potentiel.

Lorsque l'homogénéité en épaisseur est un 10 paramètre critique pour la qualité du revêtement obtenu, les variations de potentiel provoquées par la résistance interne de l'électrode commune 11 ou par la dispersion sur les propriétés des diodes peuvent même 15 être compensées en utilisant le procédé dans un mode de saturation : en répétant le balayage de la tension au delà du potentiel de saturation jusqu'à obtenir une saturation du nombre de sites greffés, l'épaisseur du revêtement est une valeur intrinsèque qui ne dépend plus de la valeur exacte du potentiel local mais juste 20 de sa présence dans une fenêtre de potentiel.

Les figures 6 à 9 sont des voltammogrammes 25 illustrant des étapes successives de garniture d'un support. A titre de simplification, on considère que ce support ne comporte que deux familles de plages conductrices notées A et B, associées à des moyens de sélection sous la forme de moyens de décalage à seuil. Plus précisément, on considère qu'une première famille A de plages conductrices est reliée au plot 18 d'adressage commun sans moyens de décalage ou avec des 30 moyens introduisant un décalage faible, tandis que la

deuxième famille B y est reliée par des moyens introduisant un décalage plus important.

Les diagrammes des figures 6 à 9 correspondent au greffage électro-initié d'un matériau de garniture.

5 La figure 6 montre les courbes de voltammogramme pour une tension appliquée  $V_r$  qui correspondent respectivement aux deux familles de plages conductrices A et B. Les courbes sont décalées en raison des moyens de décalage. Il s'agit ici de moyens à seuil. Les moyens de décalage sont choisis de sorte que le seuil de garniture  $V_{gB}$  de la deuxième famille de plages conductrices soit supérieur au potentiel de saturation  $V_{satA}$  de la première famille de plages conductrices. Les références  $V_{sA}$ ,  $V_{sB}$ ,  $V_{gA}$  et  $V_{gB}$ ,  $V_{satA}$  et  $V_{satB}$  indiquent respectivement les seuils de démarrage, les seuils de garniture et les potentiels de saturation des deux courbes correspondant aux familles A et B mesurés entre l'électrode de référence et la source, donc tenant compte de la présence de moyens de décalage différents sur les familles.

20 Dans l'exemple illustré, l'application d'un potentiel électrochimique  $U_1$  n'est pas du type "tout ou rien" mais a lieu par balayages successifs entre une valeur initiale inférieure au potentiel de seuil de garniture  $V_{gA}$  et une valeur  $V_{satA}$ , supérieure à  $V_{gA}$  correspondant à la première famille de plages conductrices. Dès que la tension appliquée dépasse le premier seuil de garniture  $V_{gA}$ , un greffage du matériau de garniture est initié sur les plages de la famille A. 25 En revanche, comme la tension appliquée reste inférieure à  $V_{gB}$ , aucune garniture ne se forme sur les

plages de la deuxième famille B. On rappelle que la tension  $V_{satA}$  est inférieure à la tension  $V_{gB}$ .

Après un retour vers zéro ou en dessous du potentiel de seuil  $V_{sA}$  de la tension appliquée, le 5 processus de garniture se poursuit sur des sites des plages conductrices où un greffage a été initié. Ce phénomène n'apparaît pas sur les figures dans la mesure où il n'est pas lié à un courant électrochimique dans le circuit extérieur au bain de garniture. Pour 10 multiplier le nombre de sites de greffage, on peut pratiquer d'autres balayages de la tension de polarisation  $U_1$  en se limitant toujours à des valeurs inférieures au seuil de garniture des plages conductrices de la deuxième famille B.

15 Les figures 7 et 8 montrent les voltammogrammes correspondant aux balayages successifs de la tension de polarisation. On observe que le courant électrochimique du voltammogramme relatif à la première famille A de plages conductrices diminue pour une même tension de 20 polarisation. Ceci résulte de la saturation des plages conductrices sur lesquelles un nombre toujours plus faible de sites sont libres et peuvent faire l'objet d'une électro-initiation de greffage.

En d'autres termes, après un certain nombre de 25 balayages, les plages conductrices de la première famille A sont entièrement garnies et ne peuvent plus accueillir de nouvelles molécules de garniture. Dans un cas particulier où le matériau de garniture présente des propriétés d'isolation électrique, les plages 30 conductrices de la première famille A sont rendues passives.

A ce moment, lorsqu'on veut également garnir les plages conductrices de la deuxième famille, on peut, comme le montre la figure 9, effectuer des balayages à une tension de polarisation  $U_2$  plus élevée.

5 Selon une autre possibilité, dans laquelle on met en contact le support de garniture avec un autre bain électrochimique, avec des espèces de garnitures présentant un seuil éventuellement différent, des balayages avec des tensions différentes peuvent aussi 10 être effectués. Il suffit que la tension de polarisation dépasse le seuil imposé par les moyens de décalage et atteigne le seuil de garniture d'une espèce de garniture susceptible d'être formée. Les plages préalablement garnies restent insensibles au nouveau 15 traitement, notamment lorsque leur garniture préalable est isolante : par « garniture isolante », on entend ici une garniture qui empêche la reprise d'une nouvelle réaction électro-initiée. Si cette nouvelle réaction est par exemple une réaction d'électro-greffage, (i) le 20 non gonflement de la première garniture par un solvant de la nouvelle réaction ; (ii) l'insolubilité du monomère de la nouvelle réaction dans la première garniture ; (iii) l'occupation maximale (taux de greffage maximal) des sites de la plage conductrice du 25 fait de la première garniture ; sont - indépendamment - des causes pouvant conduire à une isolation (au sens électrochimique) de la plage déjà garnie.

Les figures 10 à 13 sont des diagrammes identiques à ceux des figures 6 à 9, à l'exception du 30 fait qu'ils sont établis pour un support de garniture dans lequel les moyens de sélection ne sont pas du type

à seuil. Les moyens de sélection comportent des moyens de décalage sous la forme de résistances électriques.

Du fait que les moyens de décalage ne comportent que des résistances, le décalage entre les 5 courbes relatives aux familles A et B de plages conductrices augmente avec le courant électrochimique et donc avec la tension de polarisation appliquée. Comme dans l'exemple évoqué précédemment, la tension  $U_1$  est appliquée par balayages successifs entre une valeur 10 initiale inférieure au potentiel de seuil de garniture  $V_{gA}$  et une valeur  $V_{satA}$ , supérieure à  $V_{gA}$ , suffisamment faible pour ne pas atteindre la tension de seuil de garniture  $V_{gB}$  des plages conductrices de la deuxième famille.

15 Il convient de rappeler que les moyens de sélection à résistance permettent d'obtenir une garniture sélective en dépit d'un courant électrochimique faible. Ceci est dû au fait que les réactions de garniture, en l'occurrence les greffages, 20 sont ici des réactions électro-initiées présentant des seuils propres. Ces seuils sont propres aux matériaux de garniture et donc indépendants des moyens de sélection. Lorsque les matériaux de garniture ne présentent pas de seuil de réaction propre, on utilise 25 des moyens de sélection à seuil, comme indiqué précédemment.

30 Lors d'une dernière étape correspondant à la figure 13, on effectue de nouveaux balayages en tension de polarisation englobant l'intervalle entre le seuil de garniture  $V_{gB}$  et le potentiel de saturation  $V_{satB}$  des plages conductrices de la seconde famille B, mises

en contact avec un bain électrochimique contenant une ou plusieurs autres espèces de garniture. Dans l'exemple illustré, les balayages en tension de polarisation sont effectués avec une tension  $U_2$  plus élevée que  $U_1$ . Si le seuil de réaction électro-initiée du matériau de garniture est plus faible, les balayages peuvent aussi être effectués avec une tension plus faible que précédemment. Dans la mesure où les moyens de décalage ne comportent pas de diode, il n'est pas nécessaire de dépasser un seuil de conduction.

Les figures 14A et 14B, illustrent un exemple particulier de mise en œuvre de l'invention pour des dispositifs électromécaniques nécessitant une garniture sélective lors d'une phase dites de pré-conditionnement. Le support 10 est réalisé à partir d'une plaquette de silicium sur laquelle sont micro-usinées des microstructures électro-mécaniques destinées à être utilisées dans des capteurs de pression. Les figures 14A et 14B représentent une seule de ces microstructures. La partie 14B représente une coupe transversale, la partie 14A représente une vue de dessus. La figure 14C représente un assemblage en coupe transversale de la microstructure et d'un substrat d'interconnexion.

Le support 10 utilisé comporte un substrat SOI (Silicon On Insulator) 412, recouvert d'une couche de silice 410 et d'une couche de silicium monocristallin 414. La gravure locale, par exemple par gravure chimique de la couche de silice 410 permet de réaliser une cellule sous vide 420. L'étanchéité de la cellule 420 après gravure est assurée au moyen d'un bouchon 421

venant fermer la cellule sous vide 420. La partie supérieure de la cellule sous vide 420, constituée par une partie centrale 414' de la couche 414 de silicium monocristallin fait office de membrane 414' se 5 déformant sous l'effet de la pression. Cette déformation se traduit par une modification d'une capacité mesurée entre les deux plans de silicium 412 et 414 grâce à des contacts électriques 416 et 418 réalisés par dépôt local d'or, sur le substrat 412 et 10 la couche 414 respectivement. Dans l'exemple de réalisation ici présenté, le contact 416 recouvre également une partie 414" de la couche 414, isolée électriquement du reste de la couche 414 par une gravure 423 de cette couche. La couche 414 est de type 15 p. Une diode est réalisée à la surface de la couche 414 par une implantation locale 422 de type n réalisée sur tout le pourtour de la partie centrale 414' de la couche 414. On note que du fait de la réalisation de cette jonction entre la membrane 414' et la partie 20 dopée n 422 un potentiel de la membrane 414' est décalé par rapport au potentiel de dépôts 427 et d'une électrode commune 424, dont il sera parlé plus loin, d'une valeur correspondant au seuil de la diode formée par ladite jonction. Il sera vu que du fait de cette 25 jonction périphérique 422, les parties électriquement connectées à l'électrode commune 424 par l'intermédiaire de cette jonction peuvent être préservée d'une garniture alors que la partie au dessus de la jonction 422 est en cours d'être garnie. 30 Naturellement le même résultat pourrait être atteint avec une jonction 422 n'entourant pas totalement la

partie centrale 414'. Il conviendrait dans un tel cas de prévoir une partie isolante, la partie isolante et la partie dopée n 422 entourant ensemble la partie centrale 414'. Selon ce mode de réalisation une plage 5 414' semi conductrice d'un premier type est en contact électrique uniquement avec un matériau semi conducteur 422 d'un second type lui-même couplé électriquement avec un plot d'adressage 424 commun au travers d'une seconde plage conductrice 427.

10 Une première électrode commune 424 est réalisée par évaporation d'une piste d'or 424 reliant les différentes implantations 422 réalisées sur la plaquette de microstructures. Les différentes implantations 422 sont elles même revêtues d'un dépôt 15 d'or 427. De ce fait une liaison électrique en or existe entre chacun des dépôts 427 et l'électrode commune 424.

20 Une seconde électrode commune 426, également formée par évaporation d'une piste d'or permet de relier électriquement ensemble les contacts 416 à un second plot commun de polarisation.

25 Les première et seconde électrodes 424, 426 sont dites commune car elles relient toutes les implantations 422, et tous les contacts 416 des supports 10 d'une même plaquette respectivement.

30 Comme représenté figure 14C la microstructure formée par le support 10 qui vient d'être décrit est assemblée mécaniquement et électriquement avec un substrat 430 dit d'interconnexion représenté en coupe transversale en position assemblée avec le support 10 formant une microstructure pour un capteur. Ce substrat

d'interconnexion 430 peut servir à placer le support 10 dans un boîtier ou à accueillir d'autres composants non représentés permettant de former ensemble le capteur. Dans l'exemple représenté une fenêtre 425 est réalisée 5 sur le substrat d'interconnexion 430 en regard de la membrane 414' pour permettre un contact mécanique direct de la membrane 414' avec un milieu dont on veut mesurer la pression.

Les liaisons mécaniques et électriques entre un 10 support 10 et un substrat d'interconnexion 430 sont réalisées de la façon suivante. Un matériau thermofusible conducteur 432, 434 déposé sur le support 10 au dessus des contacts en or 418, 416 assure une liaison mécanique et électrique avec des parties 15 conductrices du substrat d'interconnexion 430.

Une liaison mécanique est obtenue par une garniture 429 en matériau thermofusible isolant déposé au dessus de la partie 427 revêtue d'or entourant la membrane 414'.

La membrane 414' est elle même revêtue d'une 20 garniture biocompatible 428. Pour un grand nombre d'applications, en particulier dans le domaine biomédical, il est nécessaire de fonctionnaliser la surface de la membrane 414' pour lui donner par exemple 25 des propriétés de biocompatibilité ou pour limiter l'adhérence cellulaire susceptible de polluer le capteur. Cette fonctionnalisation est réalisée à partir d'un dépôt 428 d'épaisseur contrôlée permettant de ne 30 pas changer de manière notable l'élasticité de la membrane 414'. Avec des bains contenant par exemple des monomères vinyliques ou des molécules cycliques

clivables, on peut réaliser notamment des revêtements dont les propriétés peuvent être ajustées. Ainsi, l'électro-greffage de l'hydroxy-éthyl méthacrylate (HEMA), du méthyl méthacrylate (MMA), du butyl méthacrylate (BMA), de poly éthylène glycol diméthacrylate (PEG-di-MA), de la N-vinyl pyrrolidone (NVP), et plus généralement de monomères vinyliques activés fonctionnalisés par des substituants (moléculaires ou macromoléculaires) de nature biocompatible, permettent d'obtenir des films polymères présentant de bonnes propriétés de biocompatibilité, notamment au sens de la norme ISO 10993. Les films obtenus par électro-greffage sont en général isolants à taux de greffage élevé, mais il n'est pas rare d'observer que l'isolation électrique, notamment en solution, est d'autant plus favorisée que le polymère électro-greffé est plus hydrophobe.

Une méthode particulièrement adaptée pour réaliser l'assemblage entre le support 10 et le substrat d'interconnexion 430 consiste à monter le support 10 après découpe, tourné face avant vers le substrat d'interconnexion 430 (méthode dit de "flip-chip") en utilisant les dépôts de matériau fusible pour les interconnexions électriques et mécaniques ("flip-chip polymère"). Il a été vu plus haut qu'il est utilisé pour ces liaisons électriques et mécaniques d'une part un matériau thermofusible isolant 429 assurant une liaison mécanique étanche et d'autre part un matériau thermofusible conducteur 432 assurant une liaison mécanique et électrique.

L'utilisation de garnitures 428, 429, 434, 432 différentes sur certaines plages conductrices de la face avant de la structure 10 permet ainsi d'apporter différentes fonctions supplémentaires. Ces garnitures 5 sont réalisées lors d'une étape de pré-conditionnement réalisée de manière collective simultanément sur toutes les microstructures, donc avant découpe du substrat de silicium.

La microstructure 10 demande trois fonctionnalisations différentes devant être apportées par des garnitures différentes sur des surfaces conductrices électriquement reliées. Il s'agit d'une première garniture 429 en polymère thermofusible isolant réalisée au dessus de la partie périphérique 15 de la membrane 414', d'une seconde garniture 434 en polymère thermofusible conducteur réalisée au dessus des contacts 418, d'une troisième garniture biocompatible 428 réalisée au dessus de la membrane 414'. On note qu'une garniture 432 conductrice mais non nécessairement thermofusible est également réalisée au dessus des contacts 416 et des pistes 426. Ces garnitures sont réalisées par électro déposition comme expliqué ci-après.

Il est facile d'utiliser la sélectivité 25 provenant du matériau comme indiqué plus haut pour disposer d'un premier moyen de sélectivité. Dans l'exemple ici présenté, il a été utilisé un dépôt d'or sur des parties que l'on veut pouvoir différencier des surfaces en silicium. Le potentiel de greffage pour ces 30 deux matériaux utilisés en microélectronique est en effet suffisamment différent pour fournir une première

sélectivité. La sélectivité supplémentaire nécessaire est apportée par une mise en œuvre de l'adressage telle que proposée dans la présente invention réalisée comme expliqué plus haut grâce à la jonction 422 entourant la 5 partie centrale 414'.

La première garniture 429 est réalisée sur l'ensemble des joints d'étanchéité en polarisant la première électrode commune 424 au potentiel V0 correspondant au potentiel nécessaire pour la garniture 10 429 sur l'or.

La seconde garniture 434 est réalisée sur l'ensemble des contacts 418 en portant la première électrode commune 424 à un potentiel V1 correspondant au potentiel nécessaire à la garniture 434 sur l'or 15 augmenté du seuil de la diode créée par l'implantation 422. La membrane 414' n'est pas garnie à ce stade car le potentiel de greffage sur le silicium est plus élevé que celui sur l'or. On utilise donc à nouveau la sélectivité due à la différence de nature entre 20 matériaux conducteurs électriquement connectés entre eux.

La troisième garniture 428 est réalisée sur l'ensemble des membranes 414' en portant la première électrode commune 424 à un potentiel V2 correspondant 25 au potentiel nécessaire à la garniture 428 sur le silicium augmenté du seuil de la diode 422 citée ci-dessus.

Pendant ces trois opérations, la seconde électrode 426 est maintenue à un potentiel nul. La 30 garniture 432 des contacts 416 se fait séparément à partir d'une garniture 432. Elle peut également être

effectuée simultanément au dépôt de la seconde garniture 434 en utilisant une source supplémentaire permettant de porter la seconde électrode commune 426 au potentiel V3 correspondant au potentiel nécessaire à 5 la garniture 432 sur l'or.

La garniture 429 correspond par exemple à une couche de Poly Butyl MéthAcrylate (PBMA).

La garniture 434 correspond par exemple à une couche de PBMA dopé avec des sels d'argent, d'environ 10 0,5 µm d'épaisseur.

La garniture 428 correspond par exemple à une couche de poly-(PEG-diméthacrylate) d'environ 0,5 µm d'épaisseur. Ces couches sont formées dans des bains de butyl méthacrylate et de PEG diméthacrylate, 15 respectivement, dans la diméthyl formamide (DMF) en présence de perchlorate de tétraéthyl ammonium comme électrolyte support.

***DOCUMENTS CITES***

(1)

WO-00/57467

5

(2)

US-6,137,183

(3)

EP-0 924 756

(4)

10

US-6,140,144

(5)

EP-0 038 244

(6)

EP-0 500 415

15

(7)

EP-0 499 528

## REVENDICATIONS

1. Support (10) de garniture comprenant une pluralité de plages conductrices (12, 427, 418, 414') 5 formées sur un substrat, associées à un plot d'adressage commun (18, 424) et à des moyens de sélection d'au moins une plage à garnir par voie électrochimique, parmi la pluralité de plages (12, 427, 418, 414'), caractérisé en ce que les moyens de 10 sélection comportent des moyens résidents (20, 422, 414, 427, 418) de décalage d'une tension de polarisation qu'il convient d'appliquer au plot d'adressage commun (18, 424) pour obtenir un dépôt (429 respectivement (434) au niveau d'un premier groupe de 15 plages (12, 427, 418) électriquement couplées au plot d'adressage commun (18, 424) sans en obtenir sur un second groupe de plages (12, 418, 414' 414') électriquement couplées au même plot d'adressage commun (18, 424).

20

2. Support (10) de garniture selon la revendication 1 caractérisé en ce que les moyens (20, 422, 414, 427, 418, 414) de décalage de la tension à appliquer au plot d'adressage commun (18, 424) sont 25 constitués par le fait que les plages conductrices sont constitués par un premier matériau (418, 427, 422, 414) conducteur, les plages du second groupe étant constituées par un second matériau conducteur (418, 427, 422, 414 différent du premier matériau.

30

3. Support (10) de garniture selon la revendication 2 caractérisé en ce que les premiers et second matériaux (414, 422) conducteurs sont constitués par des matériaux (414, 422) semi conducteur de même nature ayant des dopages différents.

4. Support de garniture (10) selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les moyens (20, 422, 414, 427, 418, 414) de décalage de tension comportent des moyens à seuil comportant au moins une diode (13, 422, 414) connectée entre le plot d'adressage commun (18, 424) et chacune des plages (12, 414', 418) du second groupe.

5. Support de garniture (10) selon la revendication 4, caractérisé en ce que la diode (13, 422, 414) est polarisée dans le sens passant du plot d'adressage commun (18, 424) vers au moins une plage conductrice (12, 414', 418).

6. Support de garniture (10) selon la revendication 1, ayant des plages (12) conductrices garnies par une garniture électro-initiée, caractérisé en ce que les moyens de décalage comportent au moins une résistance électrique (15) de valeur (R) suffisante pour interdire la garniture des plages du second groupe (12) sous l'application au plot d'adressage commun (18) d'une tension autorisant la garniture des plages (12) du premier groupe.

7. Support de garniture (10) selon la revendication 1, dans lequel les moyens résidents de décalage d'une tension de polarisation comprennent au moins une résistance (15) et au moins une diode (13) en 5 série.

8. Support de garniture (10) selon la revendication 1, comprenant au moins une plage conductrice (12, 427, 418, 414') garnie sous la forme 10 d'un élément choisi parmi : une plage de test chimique, une plage de test biologique, une plage d'accrochage d'un matériau fusible, une plage de contact électrique, une plage de contact mécanique, une membrane, une masse sismique d'un accéléromètre et une armature de 15 condensateur.

9. Support (10) selon la revendication 1, comprenant une couche semi-conductrice (414) d'un premier type de conductivité et, dans la couche (414), 20 une pluralité de régions dopées (422) d'un second type de conductivité, chaque région dopée du second type de conductivité étant reliée à au moins une plage conductrice (414) constituant une surface du substrat, et dans lequel les régions dopées du deuxième type 25 (422) de conductivité forment avec la couche (414) des moyens de décalage de tension à diodes.

10. Support (10) selon la revendication 1, dans lequel les plages conductrices (12) sont ménagées sur 30 une première face (101) d'un substrat (14) et comprenant sur une face opposée (102) à la première

face (101), une couche conductrice (120), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18).

11. Support (10) selon la revendication 1, dans lequel les plages conductrices (12) sont ménagées sur une première face (101) d'un substrat (14) et comprenant sur une face opposée (102) à la première face (101), une couche conductrice (121), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18) et dans lequel le substrat (14) présente une résistivité de valeur suffisante pour interdire la garniture d'au moins une plage conductrice (12) du support (10) sous l'application au plot d'adressage commun (18) d'une tension autorisant la garniture d'au moins une autre plage (12) du support (10).

12. Dispositif en particulier capteur comportant un support selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Capteur selon la revendications 12 caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte des plages conductrices (427, 418, 414') formées par des premier (418) et second (414') matériaux différents l'un de l'autre, électriquement en contact électrique l'un avec l'autre et portant des première (434) et seconde (428) garniture respectivement différentes l'une de l'autre.

face (101), une couche conductrice (120), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18).

11. Support (10) selon la revendication 1, dans lequel les plages conductrices (12) sont ménagées sur une première face (101) d'un substrat (14) et comprenant sur une face opposée (102) à la première face (101), une couche conductrice (121), en regard des plages conductrices (12), la couche conductrice formant un plot d'adressage commun (18) et dans lequel le substrat (14) présente une résistivité de valeur suffisante pour interdire la garniture d'au moins une plage conductrice (12) du support (10) sous l'application au plot d'adressage commun (18) d'une tension autorisant la garniture d'au moins une autre plage (12) du support (10).

12. Dispositif en particulier capteur comportant un support selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Capteur comportant un support selon l'une des revendications 1 à 11 caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte des plages conductrices (427, 418, 414') formées par des premier (418) et second (414') matériaux différents l'un de l'autre, électriquement en contact électrique l'un avec l'autre et portant des première (434) et seconde (428) garniture respectivement différentes l'une de l'autre.

30

14. Capteur selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte une

14. Capteur selon l'une des revendications 12 ou 13 caractérisé en ce qu'un support du capteur comporte une première plage conductrice (418) formée par un matériau conducteur en contact électrique 5 uniquement avec un matériau semi conducteur d'un premier type (414), ce dernier étant en contact électrique uniquement avec un matériau semi conducteur d'un second type (422) lui-même en contact électrique avec un plot d'adressage commun (424) au travers d'une 10 seconde plage conductrice (427), lesdites première (418) et seconde (427) plage d'un même matériau conducteur portant des garnitures (429, 434) différentes l'une de l'autre.

15 15. Capteur selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que les garnitures différentes les unes des autres comporte au moins une garniture électro-greffée.

20 16. Procédé de réalisation d'un support comportant des plages conductrices garnies, dans lequel on met en contact les plages du support avec au moins un milieu (34) contenant un matériau de garniture, ou un précurseur d'un matériau de garniture, et on 25 applique au moins une tension de polarisation entre un plot d'adressage commun (18) et une électrode de référence (32), procédé caractérisé en ce que on réalise des plages conductrices du support avec un premier matériau conducteur et d'autres avec un 30 second matériau conducteur, ou

première plage conductrice (418) formée par un matériau conducteur en contact électrique uniquement avec un matériau semi conducteur d'un premier type (414), ce dernier étant en contact électrique uniquement avec un 5 matériau semi conducteur d'un second type (422) lui-même en contact électrique avec un plot d'adressage commun (424) au travers d'une seconde plage conductrice (427), lesdites première (418) et seconde (427) plage d'un même matériau conducteur portant des garnitures 10 (429, 434) différentes l'une de l'autre.

15. Capteur selon l'une des revendications 13 ou 14 caractérisé en ce que les garnitures différentes les unes des autres comporte au moins une garniture 15 électro-greffée.

16. Procédé de réalisation d'un support comportant des plages conductrices garnies, dans lequel on met en contact les plages du support avec au moins 20 un milieu (34) contenant un matériau de garniture, ou un précurseur d'un matériau de garniture, et on applique au moins une tension de polarisation entre un plot d'adressage commun (18) et une électrode de référence (32), procédé caractérisé en ce que : 25 on réalise des plages conductrices du support avec un premier matériau conducteur et d'autres avec un second matériau conducteur, ou

on réalise sur le support des moyens de décalage de tension disposés entre le plot commun d'adressage et des premières plages, en sorte que une tension appliquée au plot d'adressage commun 5 correspond à une première valeur de tension sur les premières plages et à une seconde valeur de tension sur les secondes plages

on applique au plot d'adressage commun une tension suffisante pour initier la garniture des 10 premières plage, et insuffisante pour permettre la garniture des secondes plages conductrices.

17. Procédé de garniture selon la revendication 16, caractérisé en ce que le matériau de garniture, ou 15 le précurseur du matériau de garniture conduit pour l'une au moins des plages à une garniture électro-initiée.

18. Procédé de garniture selon la revendication 20 16, caractérisé en ce que l'on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension sont des moyens à seuil, et dans lequel on effectue une garniture par voie électro-suivie ou électro-initiée.

25 19. Procédé de garniture selon la revendication 16, caractérisé en ce que l'on utilise un support dans lequel les moyens à décalage de tension comportent au moins une résistance et dans lequel on effectue une garniture par voie électro-initiée.

20. Procédé de garniture selon la revendication 17, dans lequel on applique la tension de polarisation en effectuant au moins un balayage entre une tension inférieure ou égale à une tension de seuil de garniture 5 (Vg, VgA, VgB) et supérieure ou égale à une tension de saturation (Vsat, VsatA, VsatB).

21. Procédé de garniture selon la revendication 17, dans lequel on forme une garniture de passivation 10 dans au moins une première étape de procédé, par mise en contact des plages conductrices avec un premier milieu et dans lequel, lors d'une étape subséquente de garniture, on met en contact les plages conductrices avec un second milieu, pour garnir des plages laissées 15 vierges lors de la première étape de garniture, ou d'une étape de garniture précédente.

22. Procédé de garniture selon la revendication 17, dans lequel on met en contact les plages 20 conductrices avec au moins un milieu adapté à une garniture électro-initiée, comprenant au moins un composé choisi parmi les monomères vinyliques, les monomères cycliques, des sels de diazonium, des sels 25 d'iodonium, des sels de sulfonium et des sels de phosphonium, et un mélange des composés précédents.

23. Procédé de garniture selon la revendication 16, dans lequel on met en contact les plages du support avec au moins un milieu adapté à une garniture électro- 30 suivie, comprenant au moins un composé choisi parmi un sel métallique ou un polymère et en particulier un

poly-électrolyte, ou un précurseur de polymères conducteurs, et notamment le pyrrole, le thiophène, l'aniline, ou leurs dérivés, ou un monomère électropolymérisable tel que les phénols, l'éthylène 5 diamine et plus généralement les diamines.

1 / 12

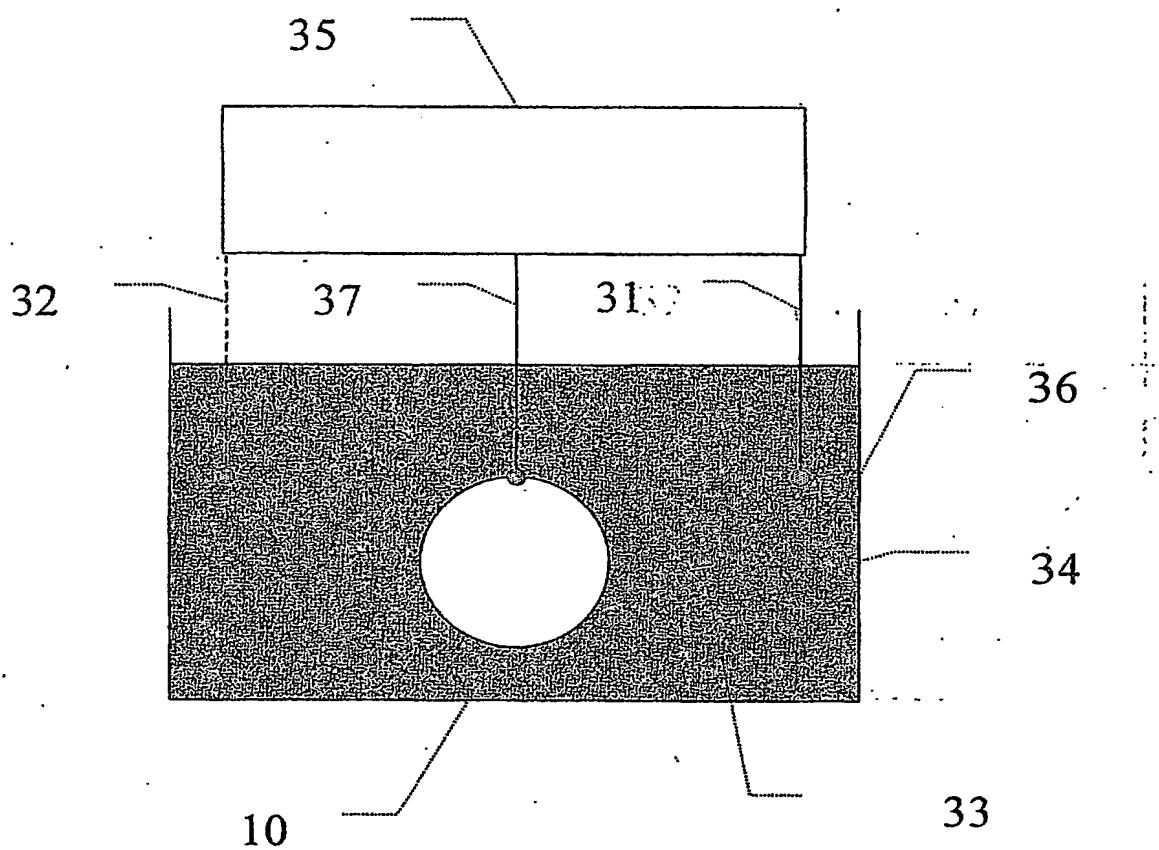


Fig. 1a

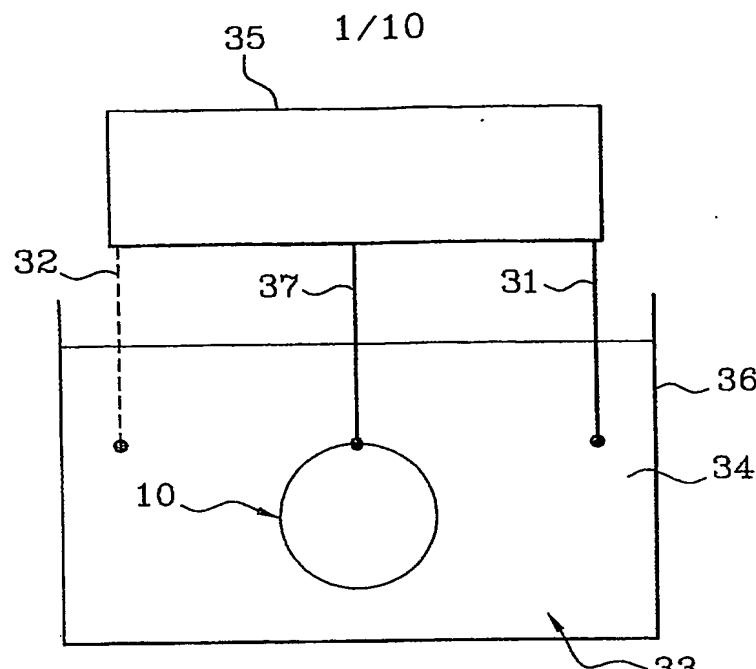


Fig. 1A

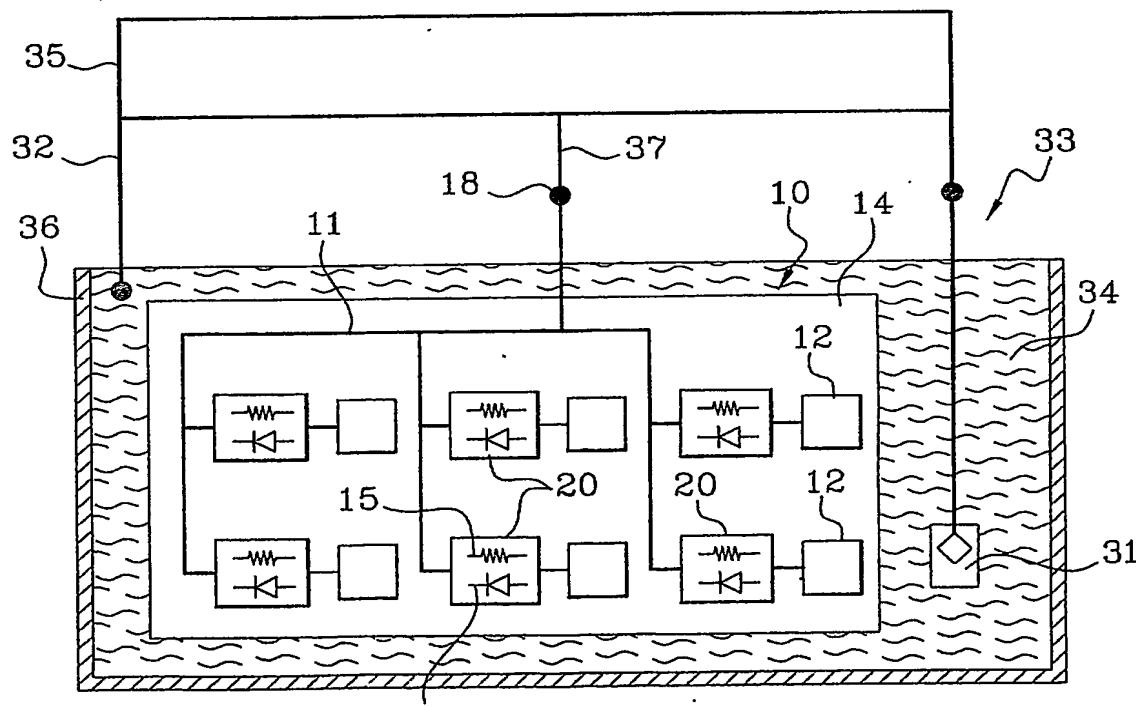


Fig. 1B

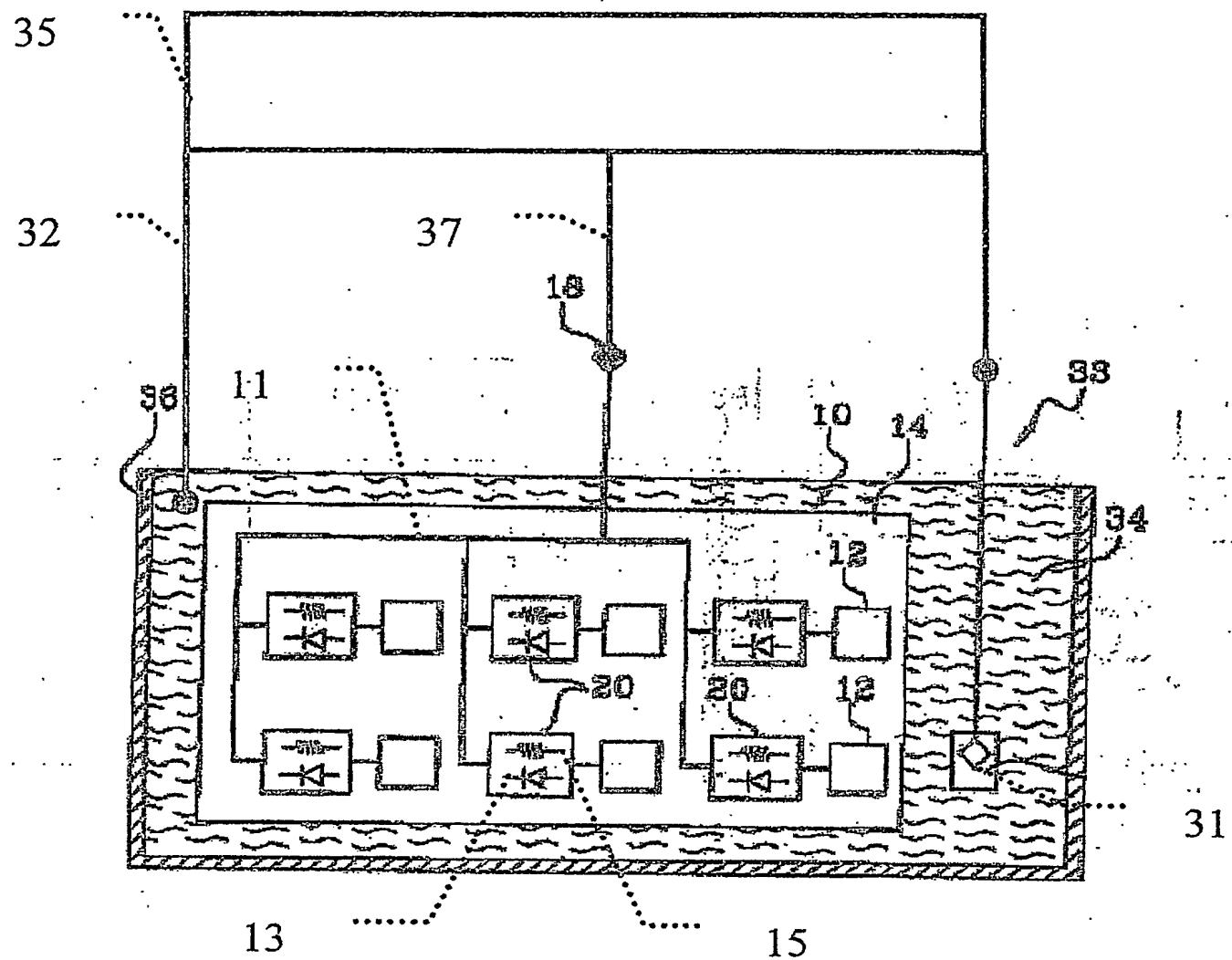
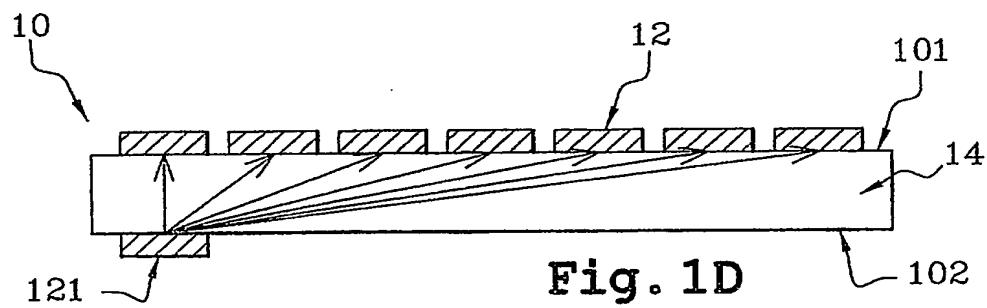
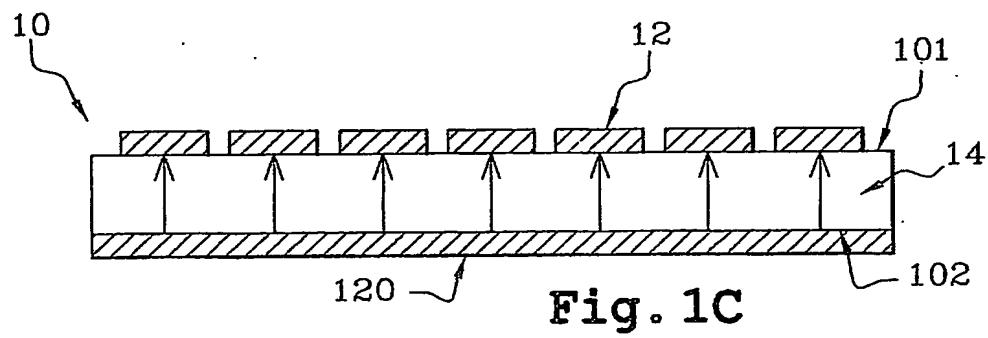


Fig. 1b



3 / 12

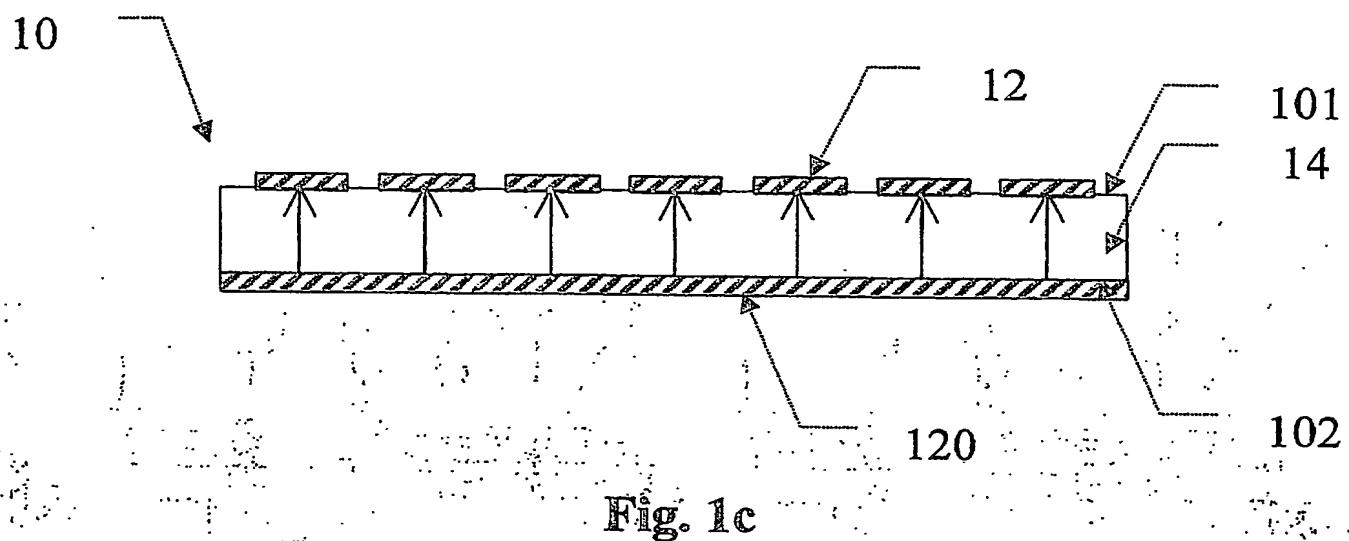


Fig. 1c

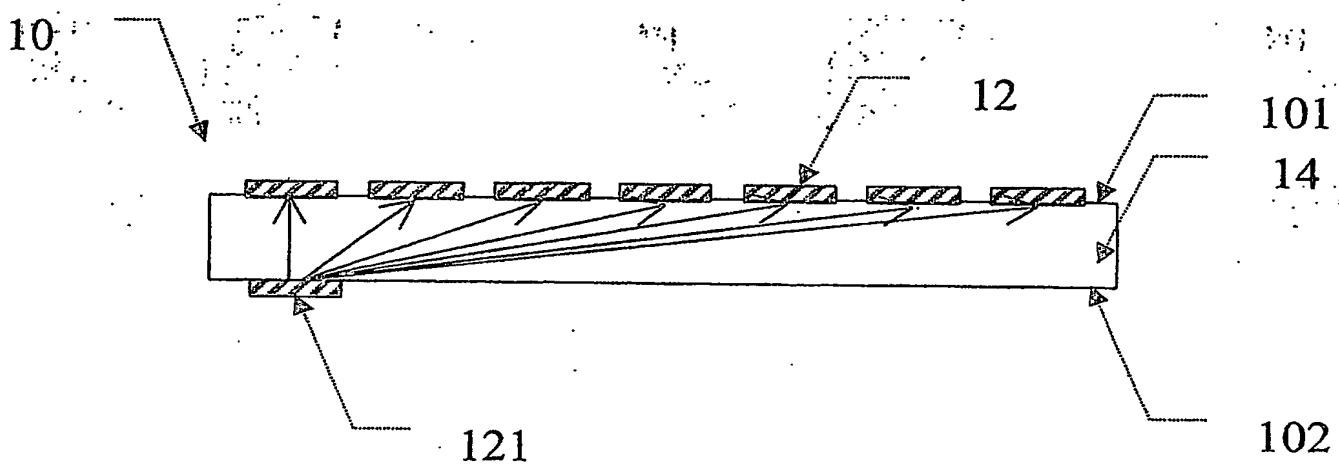


Fig. 1d

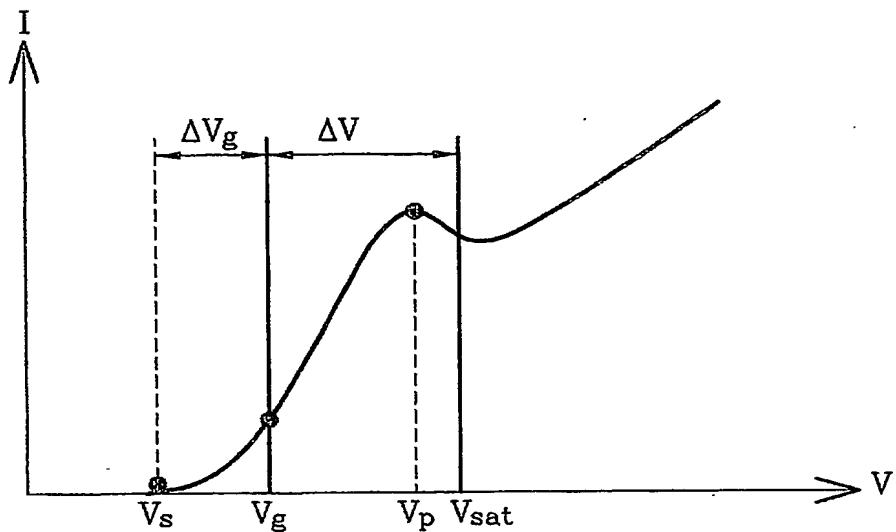


Fig. 2

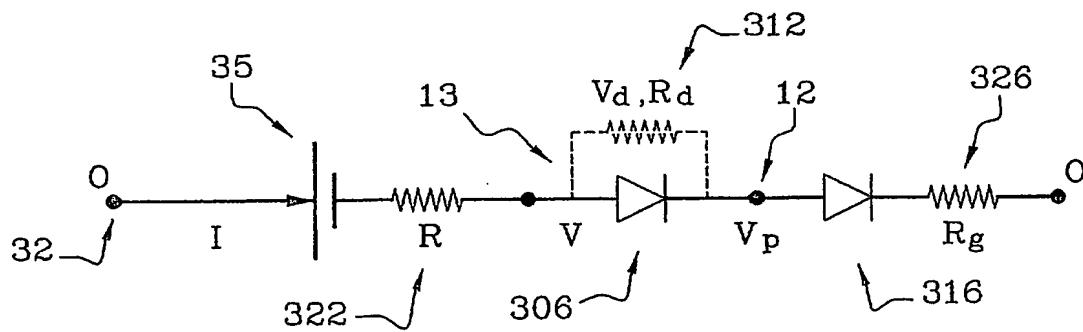


Fig. 3

4 / 12

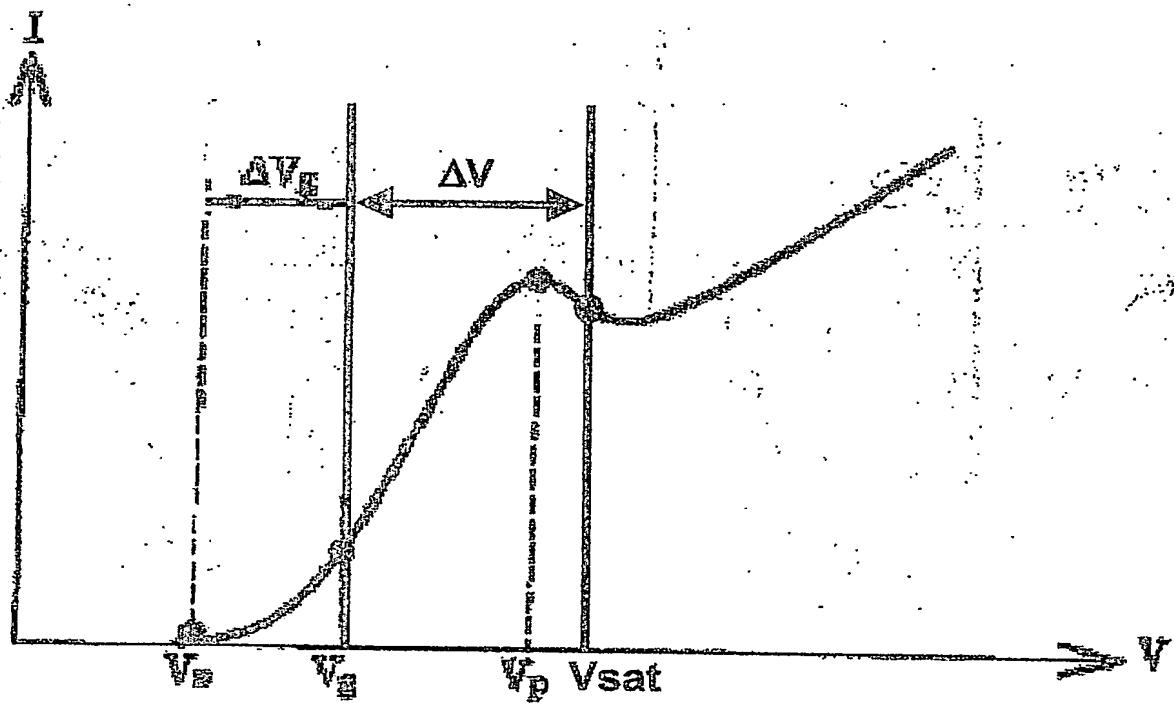


Fig. 2

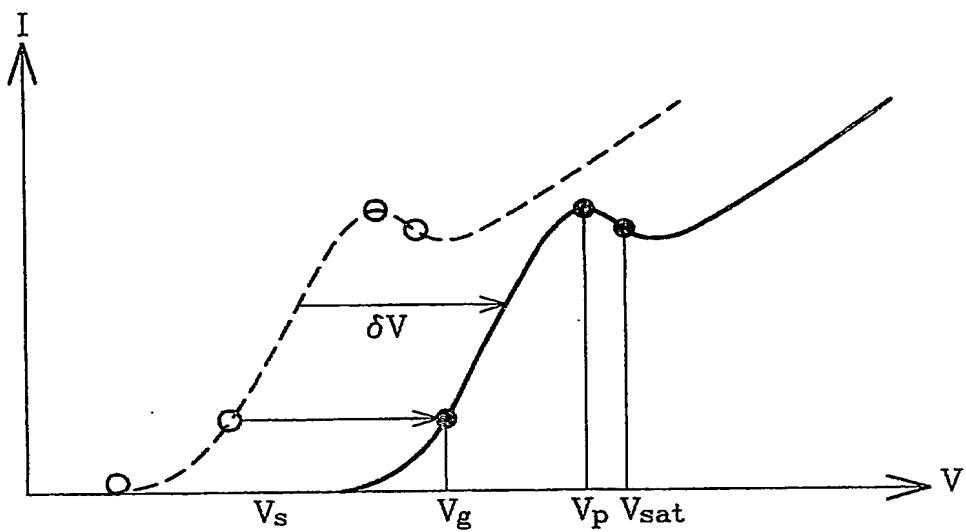


Fig. 4

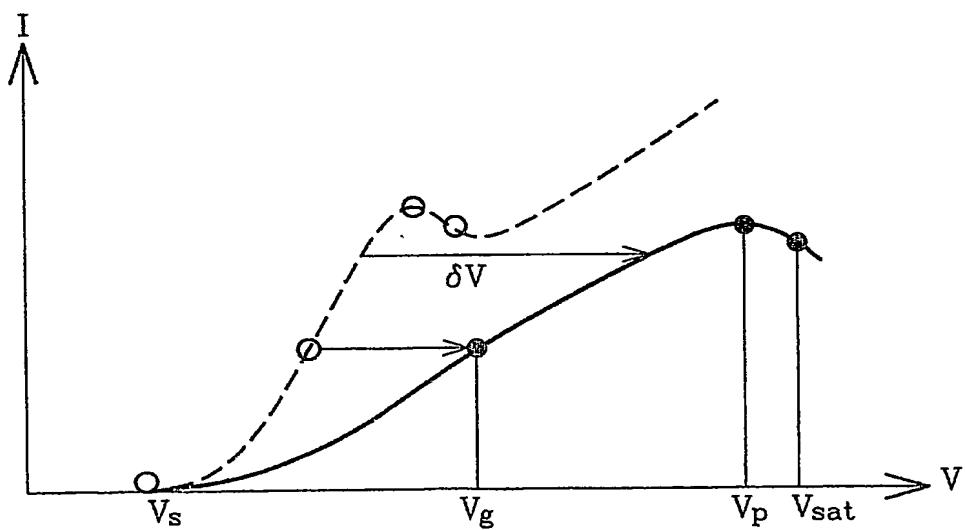


Fig. 5

5 / 12

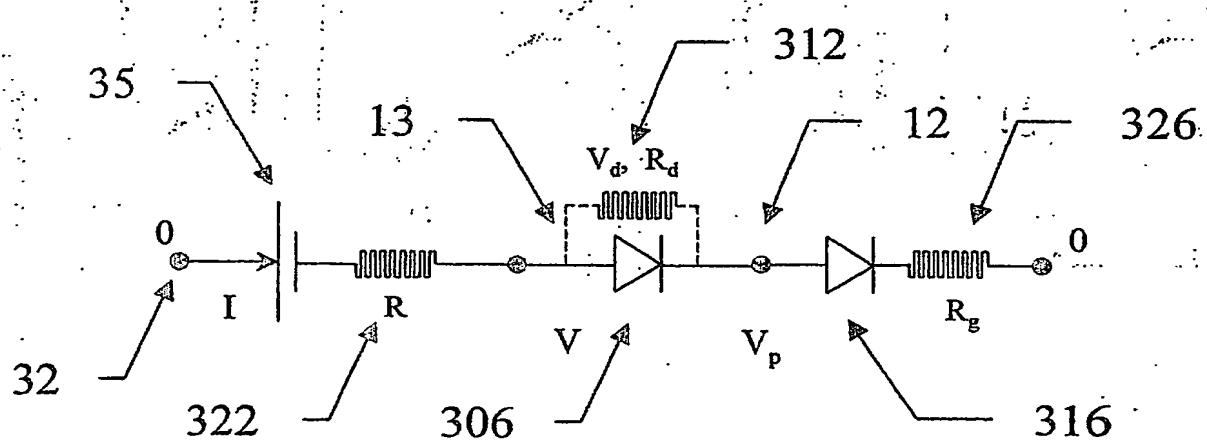


Fig. 3

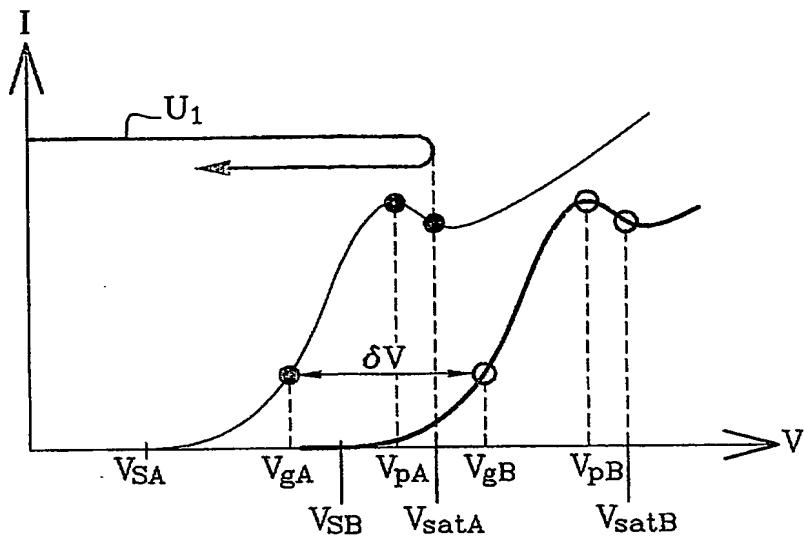


Fig. 6

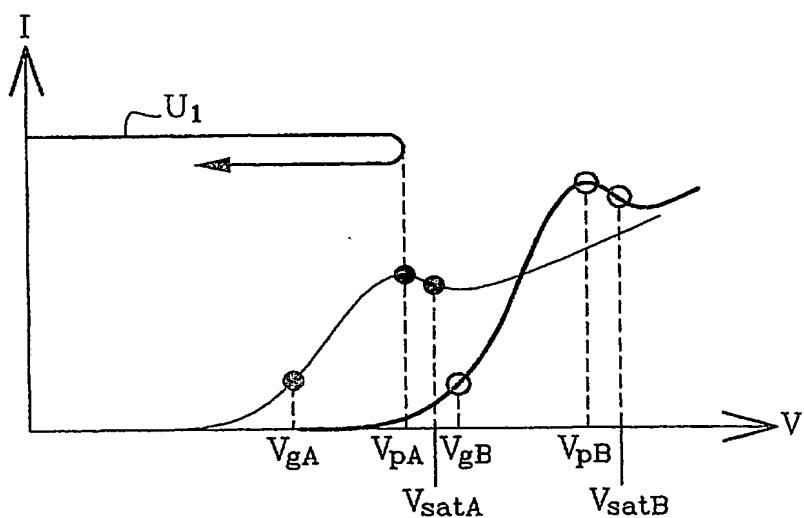


Fig. 7

6 / 12

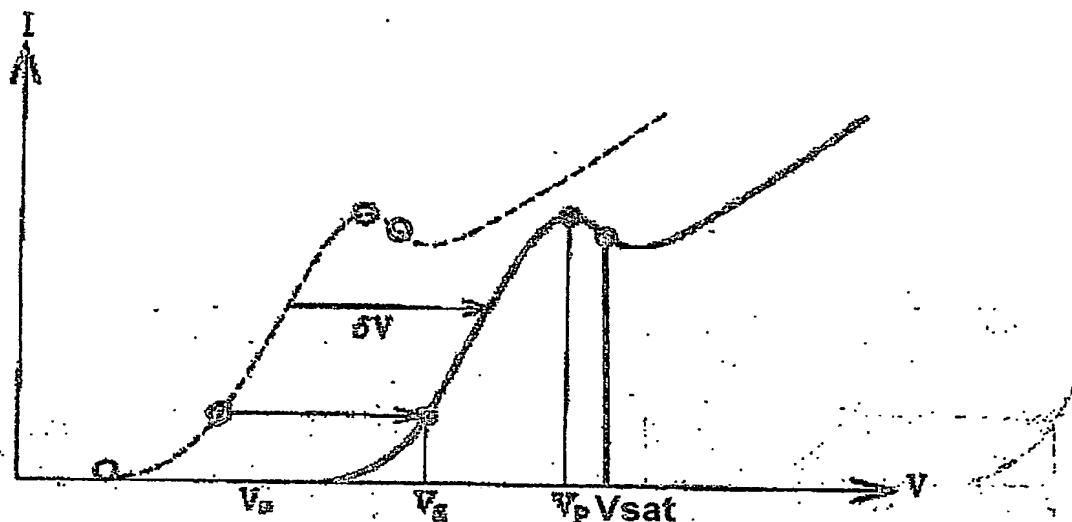


Fig. 4

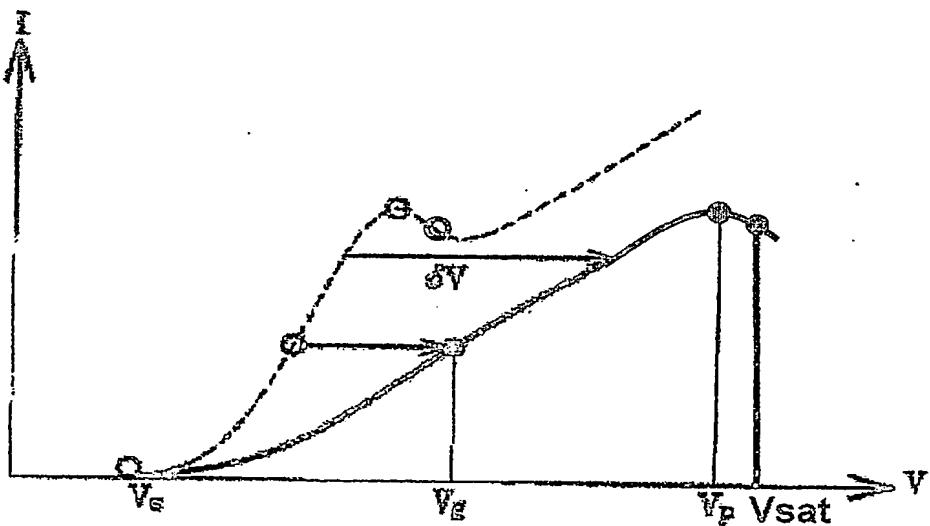


Fig. 5

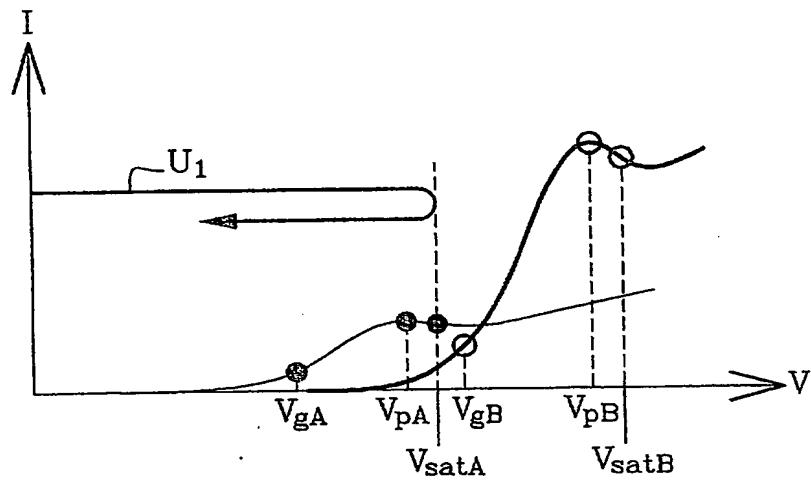


Fig. 8

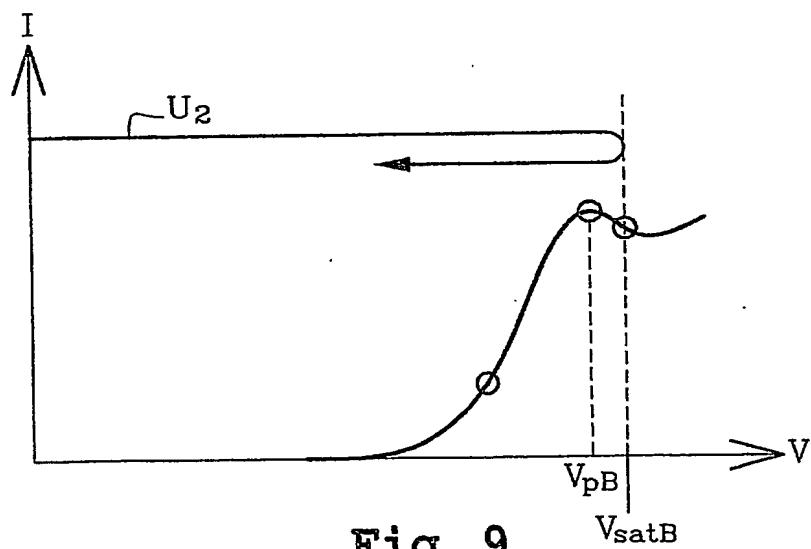


Fig. 9

7 / 12

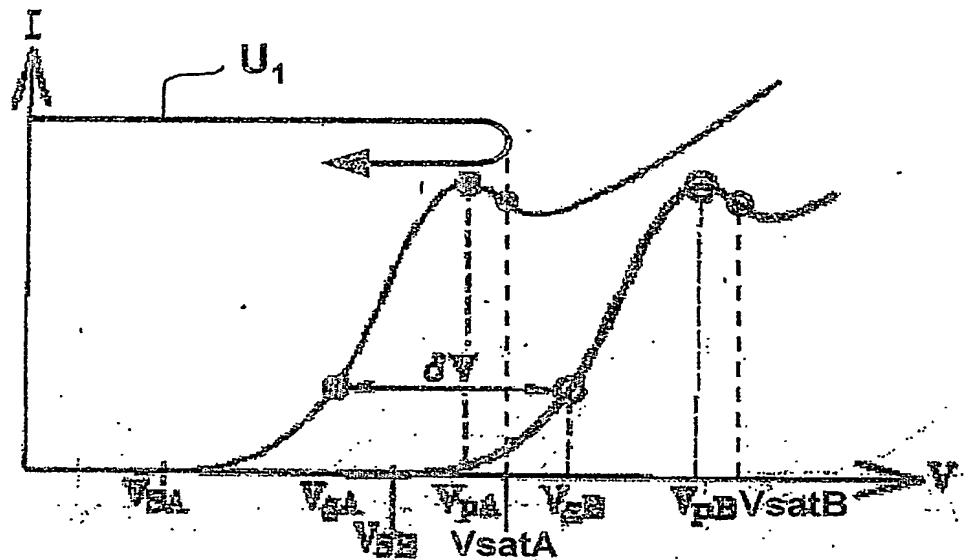


Fig. 6

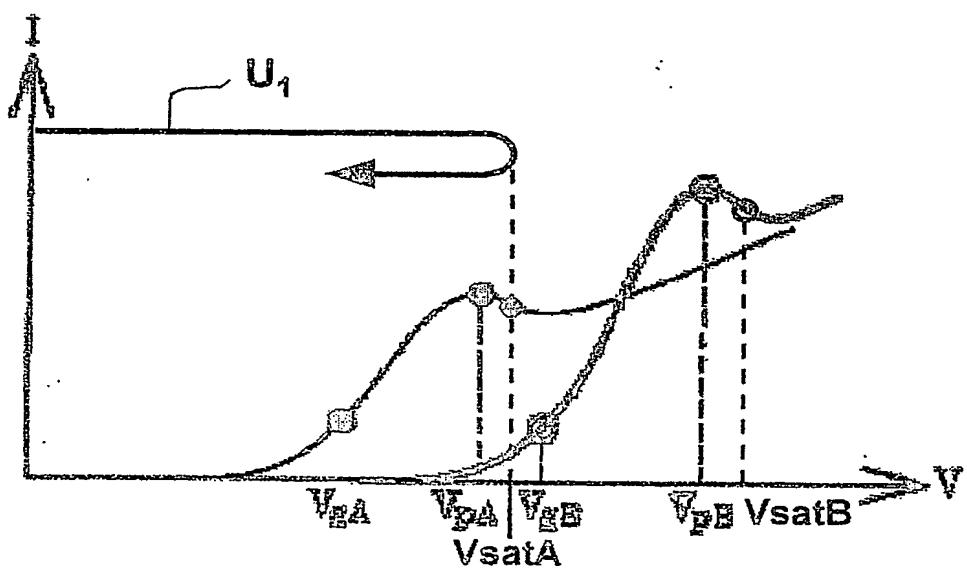


Fig. 7

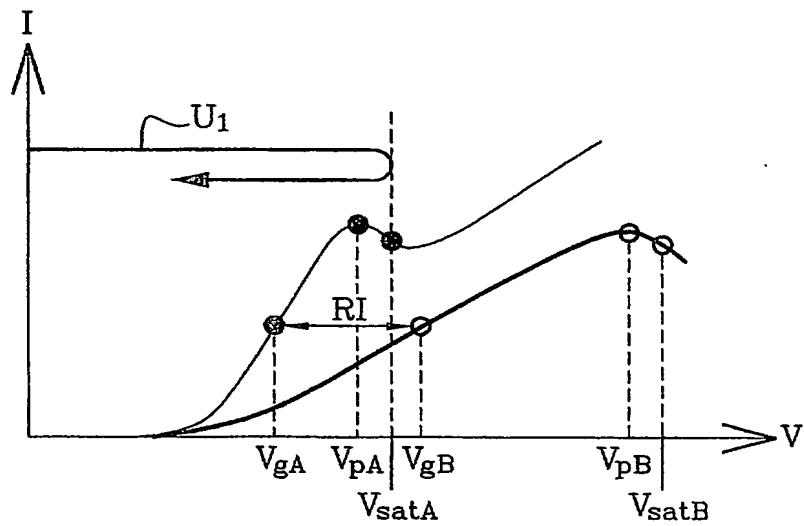


Fig. 10

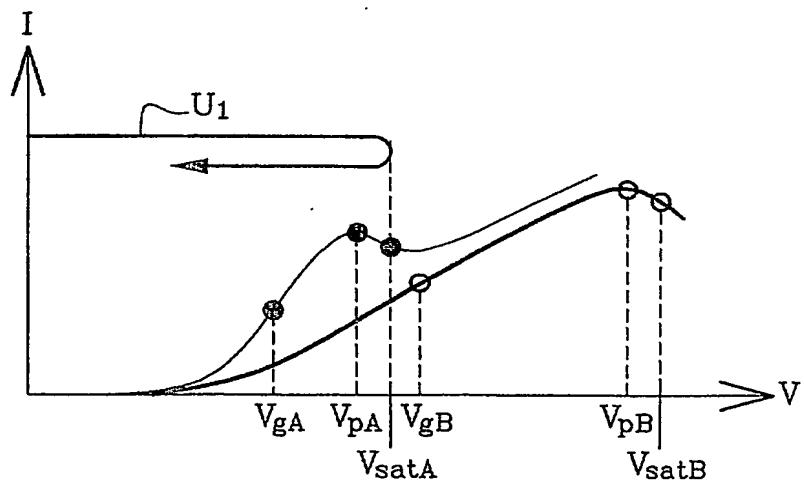


Fig. 11

8 / 12

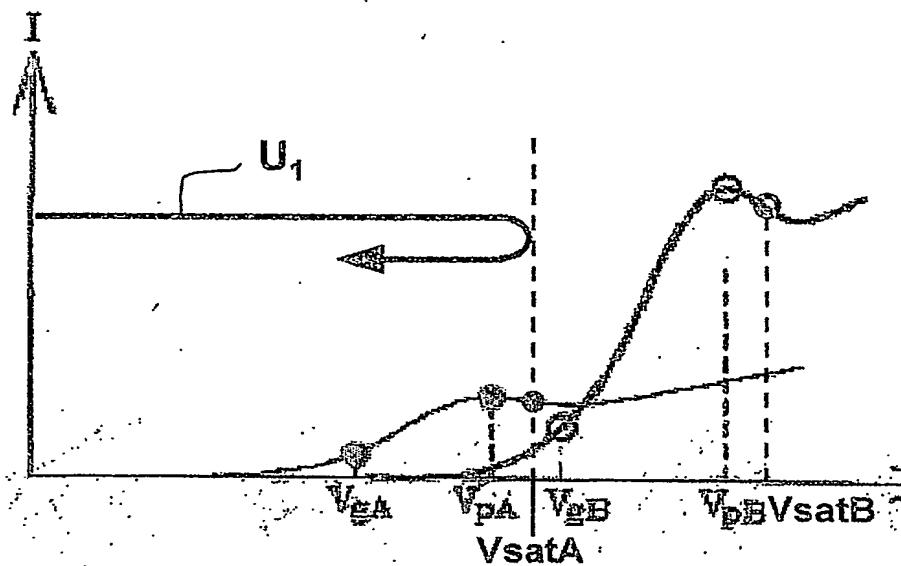


Fig. 8

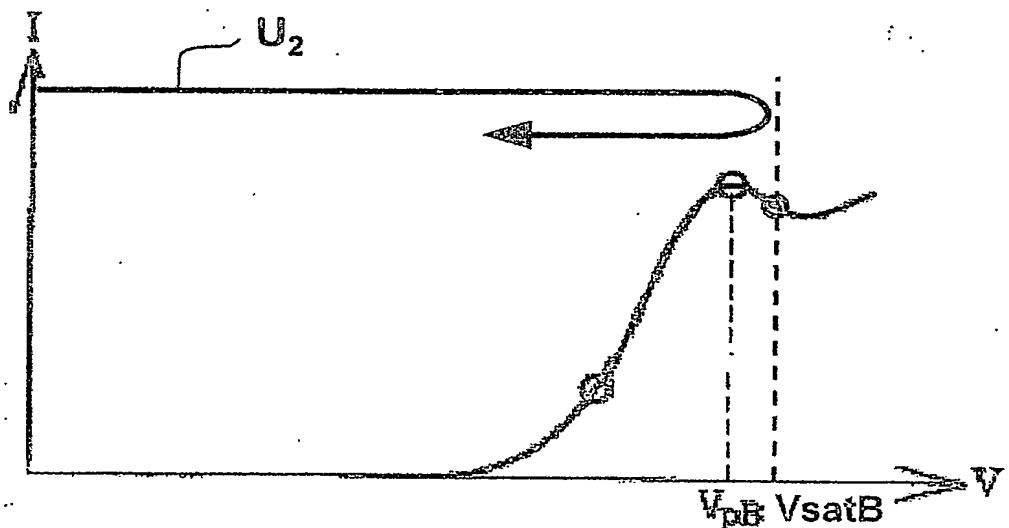


Fig. 9

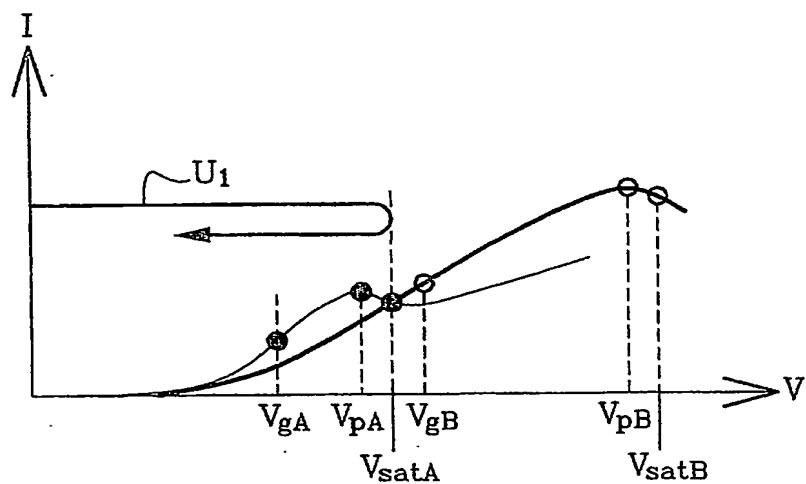


Fig. 12

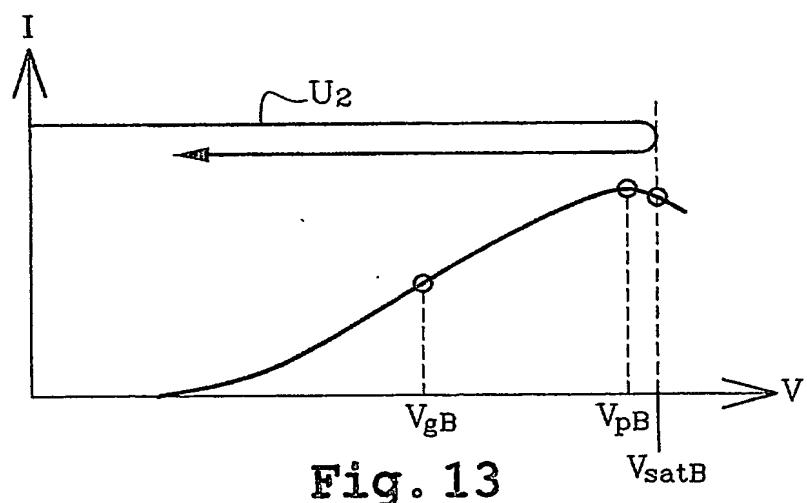


Fig. 13

9 / 12

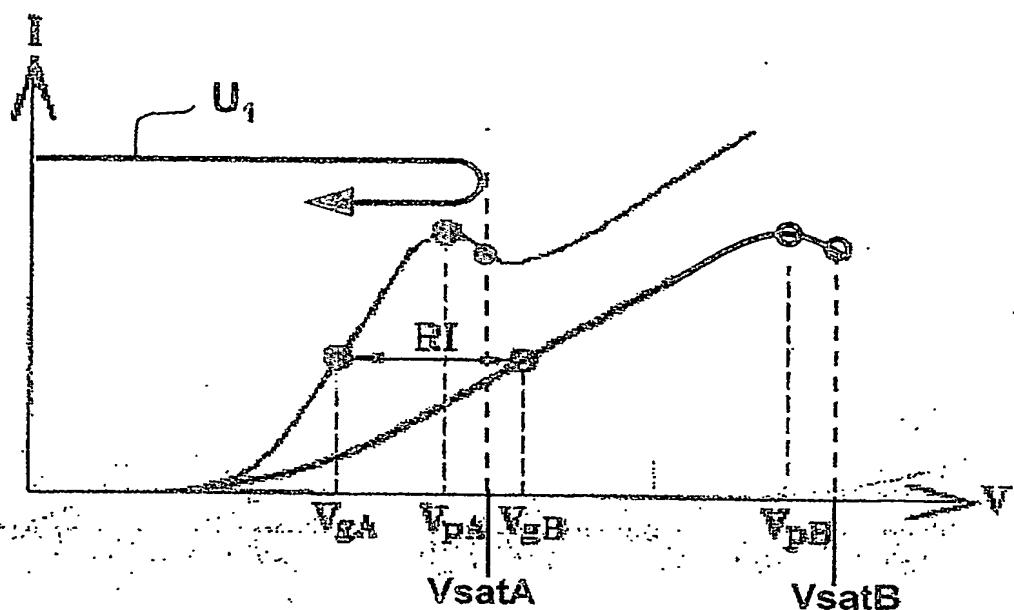


Fig. 10

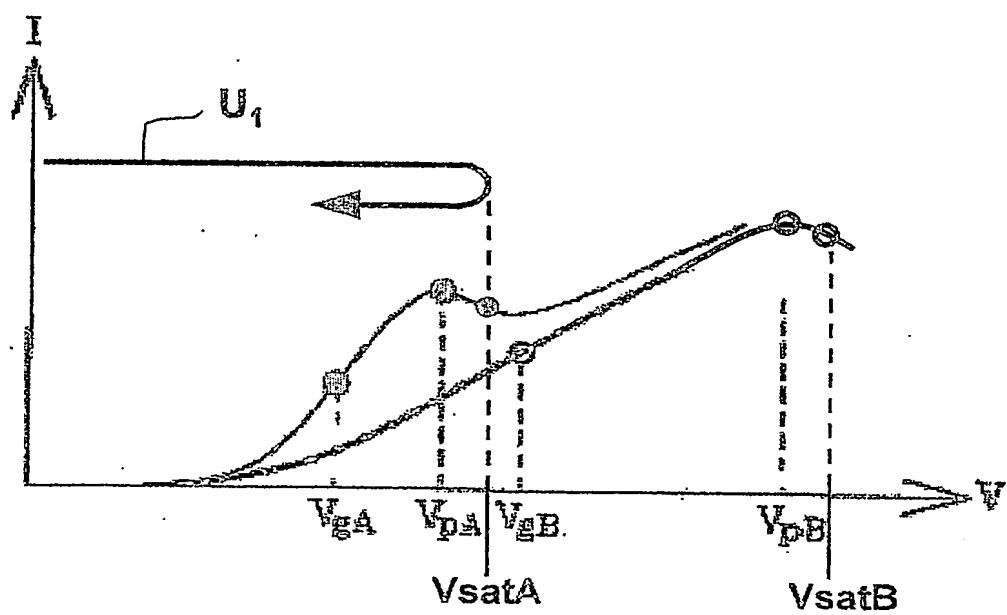


Fig. 11

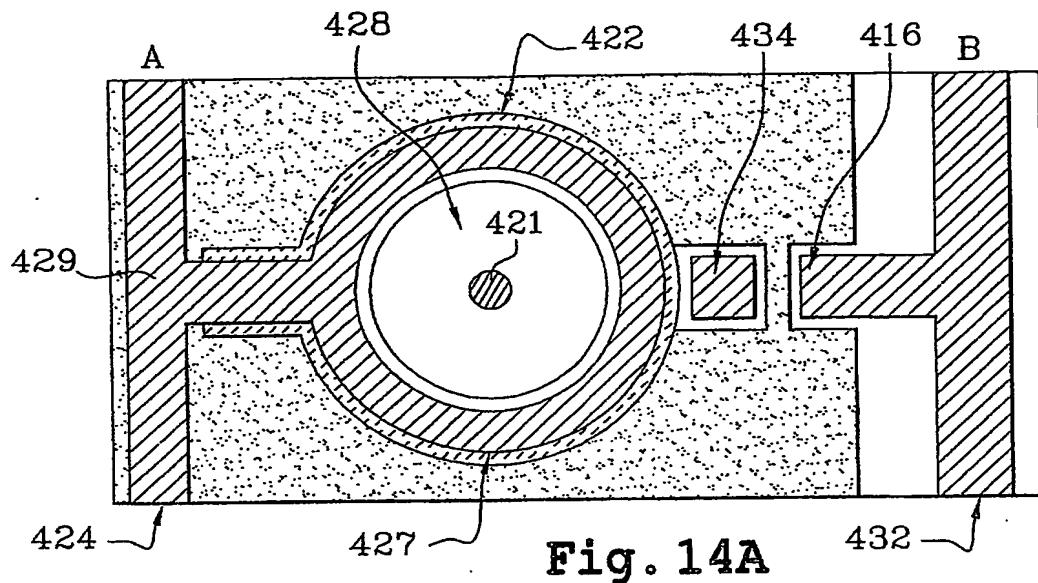


Fig. 14A

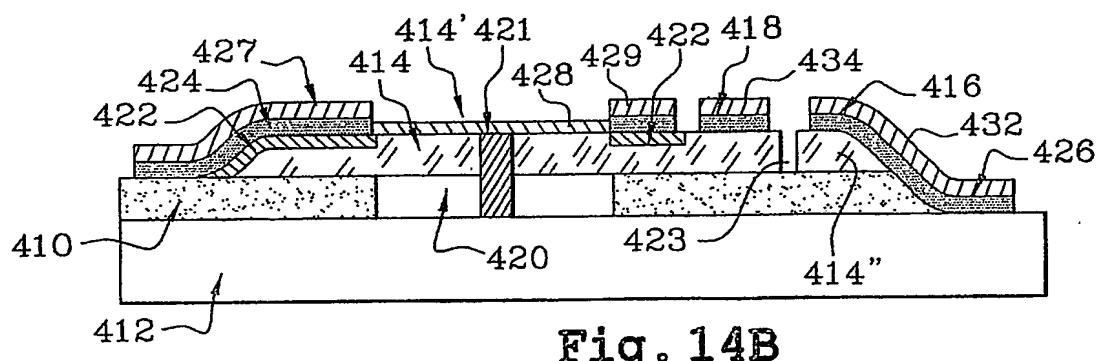


Fig. 14B

10 / 12

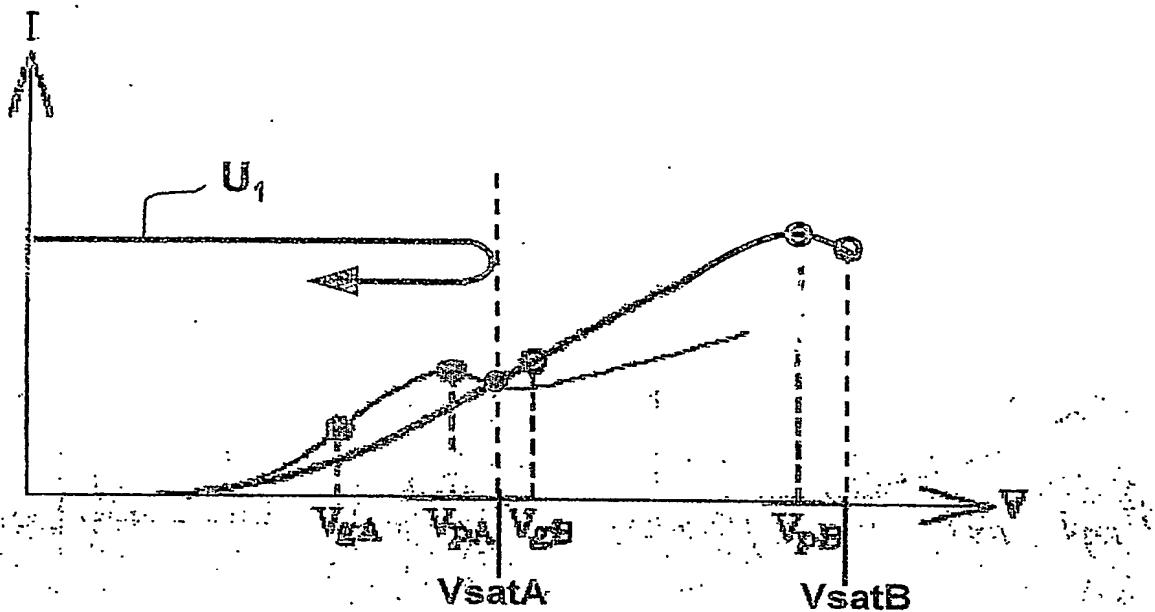


Fig. 12

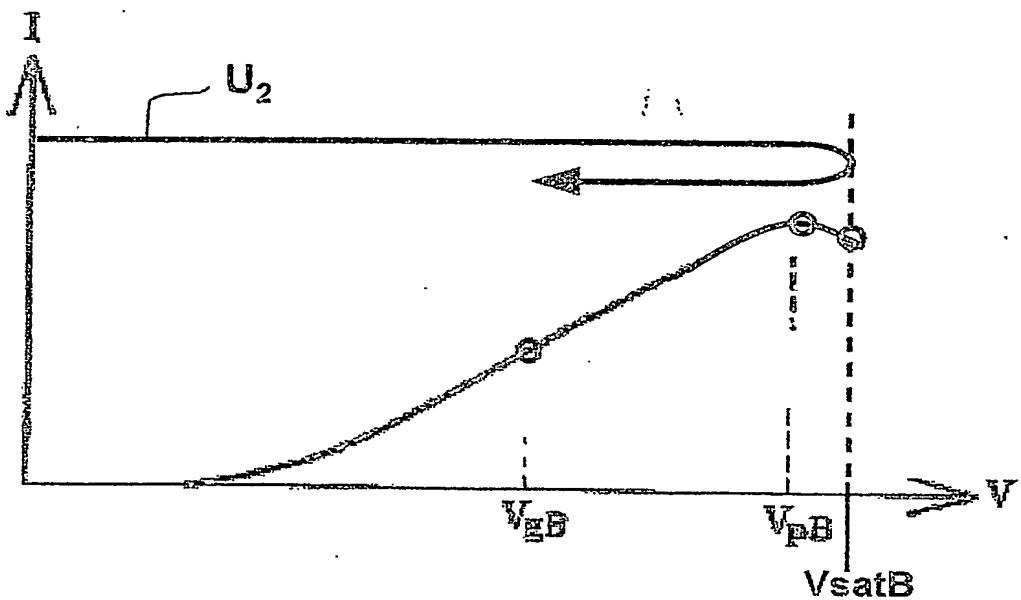
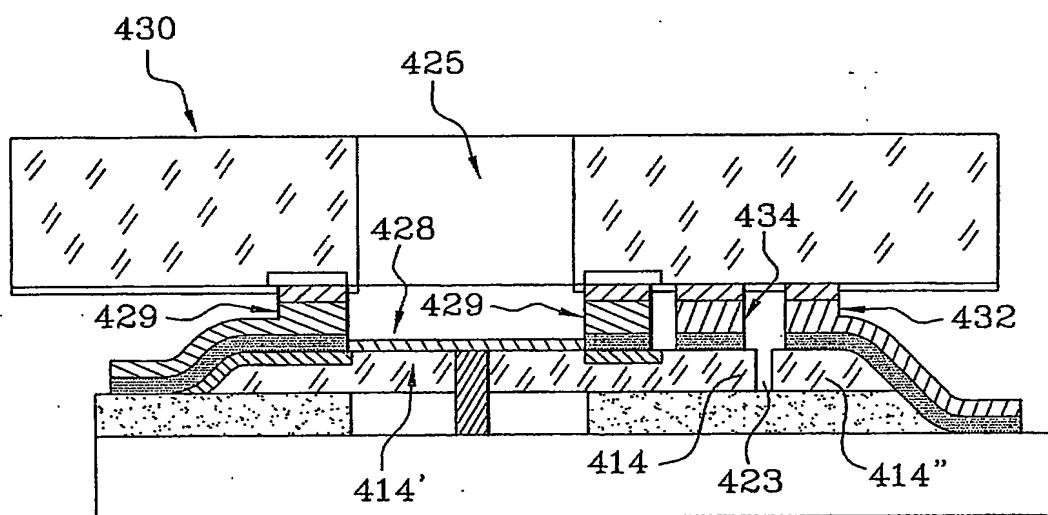


Fig. 13



**Fig. 14C**

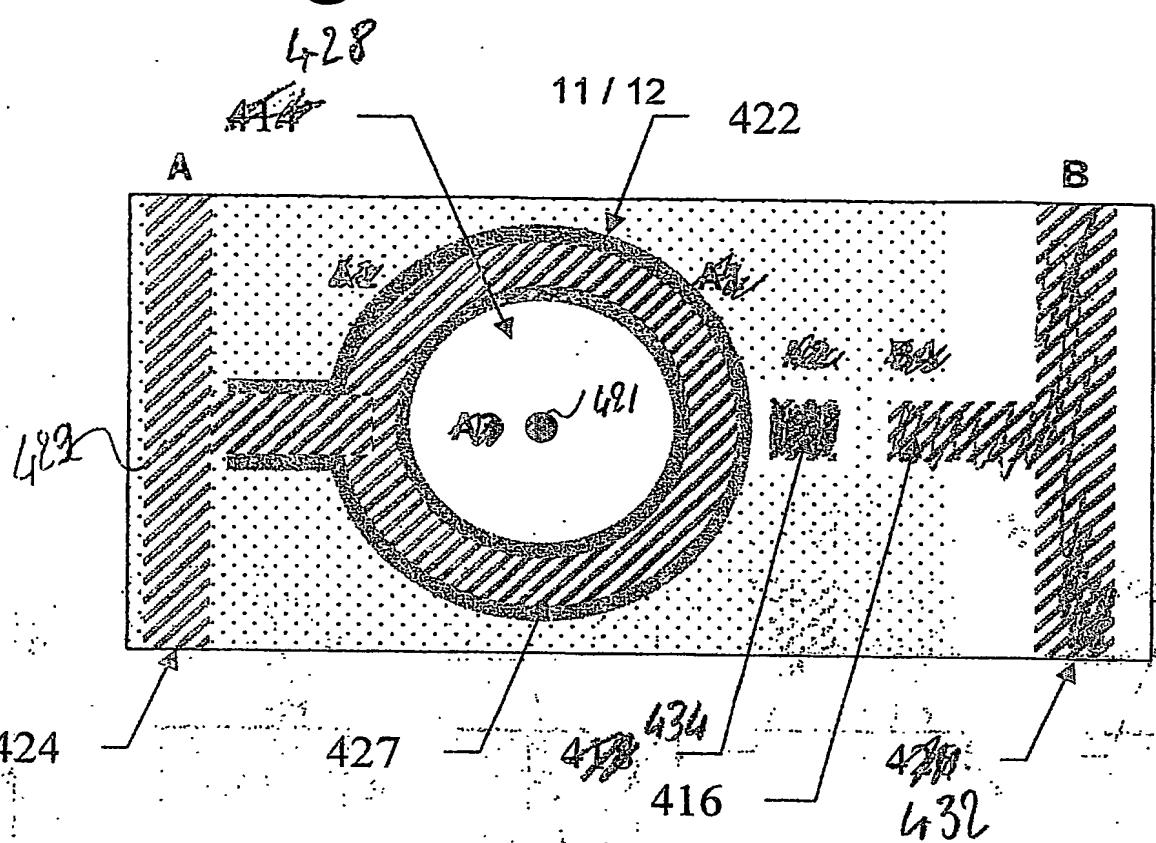


Fig. 14a

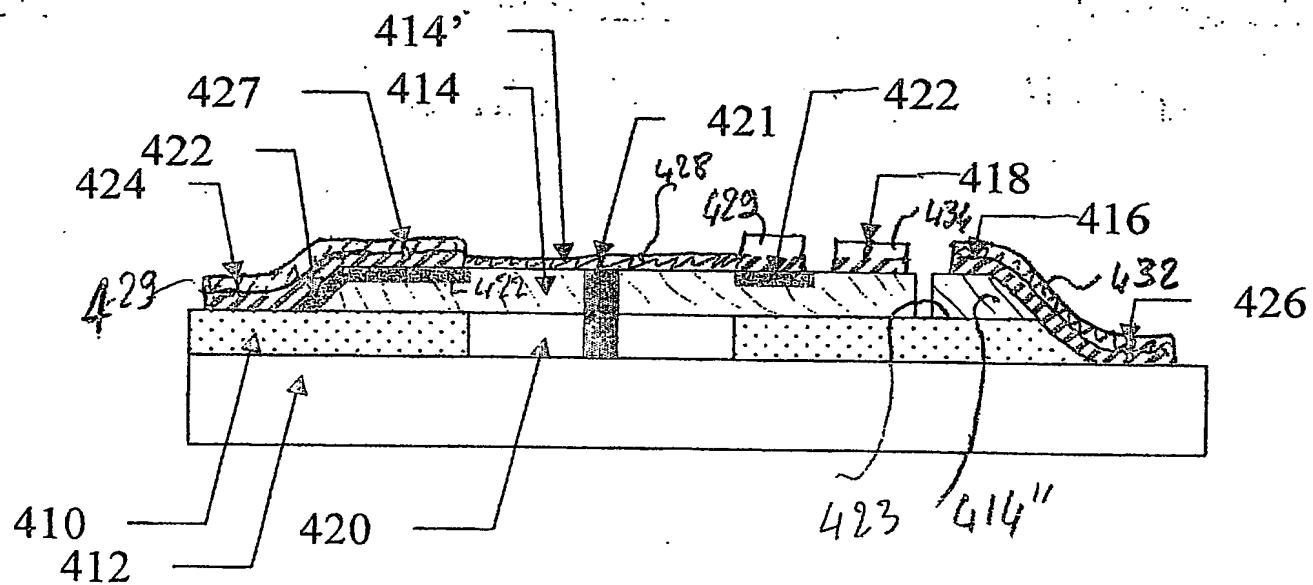


Fig. 14b

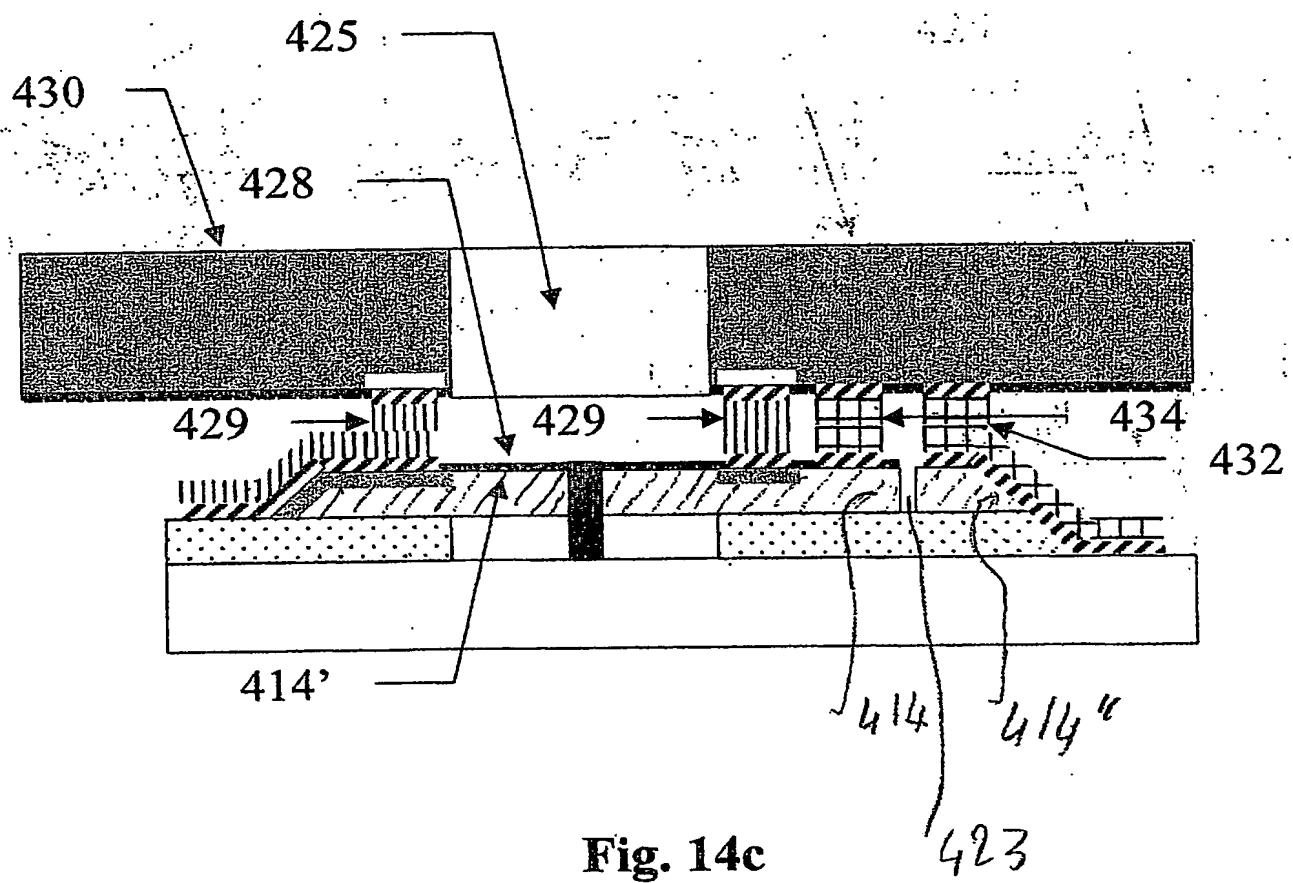


Fig. 14c

423

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

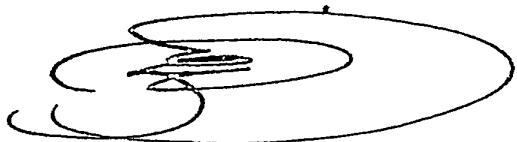
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W /260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)	B 14007.3 GB (BD 1407/TRONIC'S)		
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	0210566		
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
SUPPORT DE GARNITURE ET PROCEDE DE GARNITURE SELECTIVE DE PLAGES CONDUCTRICES D'UN TEL SUPPORT			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
<p>COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31/33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15ème TRONIC'S MICROSYSTEMS 15 rue des Martyrs 38054 GRENOBLE FRANCE</p>			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BUREAU	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	24 rue de la Liberté	
	Code postal et ville	92150	SURESNES FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PERRUCHOT	
Prénoms		François	
Adresse	Rue	15 rue Ernest Renan	
	Code postal et ville	92130	ISSY LES MOULINEAUX
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		KERGUERIS	
Prénoms		Christophe	
Adresse	Rue	20 allée Darius Milhaud	
	Code postal et ville	75019	PARIS FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S)			
DU (DES) DEMANDEUR(S)			
OU DU mandataire			
(Nom et qualité du signataire)			
PARIS LE 26 Août 2002			
G.POULIN			
422-5/002			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**